Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Морской гидрофизический институт РАН»

На правах рукописи

МАСЕВИЧ АННА ВЛАДИМИРОВНА

ДИНАМИКА КИСЛОРОДА В ОСНОВНОМ ПИКНОКЛИНЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Специальность 1.6.17 – океанология

Диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук

> Научный руководитель член-корреспондент РАН, доктор географических наук Коновалов Сергей Карпович

Севастополь 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ4
РАЗДЕЛ 1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ
1.1 Кислород в морской воде20
1.1.1 Процессы, определяющие содержание кислорода в морской
воде
1.1.2 Особенности вертикального распределения кислорода в морской
воде24
1.2 Физико-географическое описание Черного моря
1.2.1 Географическое описание
1.2.2 Гидрологическая структура33
1.2.3 Сезонная и межгодовая изменчивость холодного промежуточного
слоя
1.2.4 Гидрохимическая структура40
Выводы к разделу 1
РАЗДЕЛ 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ51
2.1 Методы определения гидрохимических параметров51
2.2 Особенности изопикнического метода анализа53
2.3 Данные, используемые в работе55
2.4 Методика расчета потоков кислорода64
2.5 Методика расчета первичной продукции67
Выводы к разделу 270
РАЗДЕЛ 3 МЕЖГОДОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
И ДРУГИХ ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
В ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ72
3.1 Межгодовые изменения распределения кислорода72
3.2 Межгодовые изменения величины первичной продукции90
3.3 Межгодовые изменения концентрации нитратов

3.4 Межгодовые изменения концентрации сероводорода в верхней части Выводы к разделу 3.....104 4 ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ РАЗДЕЛ HA МЕЖГОДОВУЮ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ107 4.1 Влияние процесса эвтрофикации на кислородный режим Черного моря......108 4.2 Изменение характеристик холодного промежуточного слоя, как основного источника кислорода в воды основного пикноклина Черного моря......113 4.3 Межгодовые изменения потоков кислорода в водах глубоководной части Черного моря......118 Выводы к разделу 4.....123 ЗАКЛЮЧЕНИЕ......125 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ......129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Черное море является уникальным водоемом, глубинные слои которого (более 150–200 м) не содержат кислорода и содержат большие концентрации восстановленных форм серы, сумму которых принято называть термином «сероводород» и выражать в его эквивалентном содержании. Географическое положение Черного моря обусловило ограниченный водообмен с Атлантическим океаном через Мраморное и Средиземное моря. Для вертикальной гидрологической структуры вод характерна сильная постоянная стратификация, что вызвано наличием слоя высоких градиентов солености между поверхностным слоем моря, распресненным речным стоком и осадками, и глубинными слоями, куда поступают соленые воды Мраморного моря [Гидрометеорология..., 1991]. Слой высоких градиентов солености и плотности называается основным пикноклином [Гидрометеорология..., 1991]. Наличие основного пиклоклина ограничивает глубину вертикальной конвекции, обуславливает наличие в Черном море достаточно тонкой (до 200 м) кислородсодержащей (аэробной) зоны. В слое основного пикноклина наблюдается высокий вертикальный градиент кислорода. Именно в этом слое кислород исчезает и появляется сероводород. Поэтому изучение процессов, определяющих динамику кислорода в слое основного пикноклина, является первостепенно актуальной задачей для исследования.

Растворенный кислород является одним из наиболее важных гидрохимических компонентов, обеспечивающих жизнедеятельность живых организмов в водной толще. Присутствие кислорода в морской воде необходимо для осуществления жизненно важных окислительных процессов: дыхания организмов, окисления органических и восстановленных неорганических веществ естественного и антропогенного происхождения. По характеру вертикального распределения кислорода в морской воде можно судить о соотношении интенсивности его поступления и расходования в окислительно-восстановительных и биохимических реакциях, о тех процессах, которые определяют пространственные и временные изменения содержания кислорода в водах основного пикноклина. Характер распределения кислорода в водных массах служит показателем их происхождения и протекающих в них химических и физических процессов.

Вопрос об особенностях горизонтального И вертикального распределения кислорода в водах Черного моря является одним из главных на протяжении более чем столетней истории океанологических исследований. особенности определяют фундаментальные биогеохимические и Эти экологические характеристики бассейна, его устойчивость и условия катастрофических изменений. Особое внимание уделяется изучению субкислородного слоя, в котором происходит изменение окислительновосстановительных условий и процессов, формирование границы аэробных и анаэробных вод моря.

Актуальными для изучения остаются вопросы об основных процессах, определяющих баланс кислорода в водах Черного моря. Прежде всего это вертикальный поток кислорода, обусловленный интенсивностью обновления холодного промежуточного слоя (ХПС) за счет поступления в холодный период года насыщенных кислородом поверхностных вод моря. Оценки межгодовой изменчивости обновления вод ХПС Черного моря приводятся в работах [Belokopytov, 1998; Кривошея и др., 2002; Титов, 2003а; Титов, 2003b; Белокопытов, 2010; Полонский и др., 2013; Miladinova et al., 2017; Akpinar et al., 2017; Белокопытов, 2017]. Кроме вертикального потока в результате зимнего перемешивания, кислород поступает в слои субкислородной и анаэробной зон вместе с горизонтальными интрузиями мраморноморских вод. Особенности распространения и влияния мраморноморских интрузий на воды Черного моря рассмотрены в работах [Ozsoy et al., 1995; Ivanov and Samodurov, 2001; Konovalov et al., 2003; Falina et al., 2017; Stanev et al., 2017]. Важными для изучения являются вопросы пространственно-временной изменчивости поступления органического вещества, а также оценки годовых величин и

потоков первичной продукции в Черном море, которые рассматривались в работах [Bologa et al., 1999; Yunev et al., 2002; Burlakova et al., 2003; Русаков и др., 2003; Агатова и др., 2005; Yilmas et al., 2006; Денисов и Черноусов, 2007; Клювиткин и др., 2007; Ducklow et al., 2007; Демидов, 2008; Кукушкин, 2014; Агатова и др., 2016; Агатова, 2017; Kaiser et al., 2017].

Вместе с тем, вопросы межгодовых изменений в распределении кислорода в слое основного пикноклина, а главное – вопросы о процессах, определяющих эти изменения в современный период, остаются открытыми для исследования и определяют основную цель данного исследования.

Степень разработанности темы исследования

Океанографические исследования по изучению гидрохимической структуры Черного моря начались в 1890 г. [Андрусов, 1890] с обнаружения сероводорода глубже 200 м и продолжаются в настоящее время. За этот период получено, проанализировано и систематизировано большое количество данных о распределении кислорода.

Основными результатами исследований явились:

1) эволюция представлений о взаимодействии кислорода и сероводорода – от зоны сосуществования кислорода [Скопинцев, 1975] и сероводорода до «субкислородной» зоны [Коновалов, 2001]. Это слой малых значений и низких величин вертикального градиента концентрации кислорода, где его содержание не превышает 10 мкмоль/л, а нижняя граница этого слоя совпадает с глубиной аналитически значимого (при использовании метода обратного титрования [Современные методы..., 1992]) появления сероводорода (3 мкмоль/л) [Cadispoti et al., 1991; Murray et al., 1991a; Tugrul et al., 1992; Безбородов и Еремеев, 1993; Stanev et al., 2017; Stanev et al., 2018].

2) переход к анализу особенностей гидрохимических характеристик с привязкой к шкале условной плотности, который позволяет сравнивать распределения, полученные в разных районах и в различное время, получать количественные оценки изменений гидрохимических характеристик [Безбородов, 1989; Безбородов, 1990; Виноградов и Налбандов, 1990; Миггау

et al., 1995; Еремеев и др., 1996; Konovalov and Murray, 2001; Сапожников и Сапожников, 2002; Якушев и др., 2002].

3) использование численных диагностических моделей, описывающих взаимодействие и распределение кислорода и сероводорода в водах моря [Айзатулин и Леонов, 1990; Беляев и Совга, 1991; Леонов и Айзатулин, 1995; Yakushev and Neretin, 1997; Oguz et al., 1999].

4) использование экосистемного подхода при анализе результатов наблюдений и создаваемых численных моделей, учитывающего совместное влияние физических и взаимосвязанных биогеохимических процессов на гидрохимическую структуру и бюджет элементов [Еремеев и др., 2001; Стунжас, 2002; Одиг, 2002; Еремеев и Коновалов, 2006; Стунжас и Якушев, 2006; Glazer et al., 2006; Capet et al., 2016; Stanev et al., 2018].

Начиная с осени 2015 г. Морским гидрофизическим институтом РАН совместно с Институтом биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН, Институтом океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Тихоокеанским океанологическим институтом им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН было выполнено 15 экспедиций в глубоководной части Черного моря в пределах экономической зоны России, где были получены современные натурные данные о распределении основных гидрохимических показателей. Систематизация и анализ полученных данных позволит выявить изменения в распределении кислорода, которые могли произойти за последние десятилетия.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – глубоководная часть Черного моря. Предмет исследования – изменения распределения концентрации кислорода в основном пикноклине Черного моря и процессы, определяющие эти изменения.

Цель и задачи исследования

Целью исследования является изучение процессов, определяющих межгодовые изменения распределения концентрации кислорода в слое основного пикноклина Черного моря.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Сбор, подготовка и обобщение современных и исторических натурных данных о пространственном распределении концентрации кислорода в глубоководной части Черного моря.

2. Оценка межгодовых изменений в пространственном распределении концентрации кислорода в водах Черного моря.

3. Оценка межгодовых изменений характеристик ХПС, как источника кислорода в воды оксиклина.

4. Анализ межгодовых изменений величины первичной продукции для оценки степени расходования кислорода.

5. Анализ межгодовых изменений концентрации нитратов в слое основного пикноклина как результата окисления органического вещества.

6. Оценка межгодовых изменений концентрации сероводорода как косвенной характеристики потока органического вещества.

Научная новизна полученных результатов

Впервые оценено совместное влияние физических и химикобиологических факторов, определяющих изменения концентрации кислорода в слое основного пикноклина. Выделены периоды, когда изменения концентрации кислорода определяются преобладанием различных процессов его поступления и расходования.

Впервые показано, что в современный период наблюдаемое потепление поверхностных вод моря и снижение физического потока кислорода в холодный промежуточный слой является главным фактором, определяющим межгодовые изменения распределения и низкое содержание кислорода в слое основного пикноклина Черного моря. Впервые показано, что именно физические процессы и физический поток кислорода, а не биогеохимиеские процессы, являются определяющими для межгодовых изменений распределения кислорода в современный период, что определило «системный» сдвиг в биогеохимической структуре вод Черного моря.

Теоретическая и практическая значимость работы

Выполненный анализ межгодовых изменений концентрации кислорода, сероводорода, нитратов, первичной продукции, а также расчеты вертикальных потоков кислорода позволили показать, что, несмотря на тенденцию сокращения потока оседающего органического вещества, концентрация кислорода по всей толще аэробной зоны продолжает сокращаться. Это обусловлено действием климатических факторов. Снижение интенсивности вертикальной конвекции, вызванное потеплением верхних слоев вод Черного моря, приводит к уменьшению потока кислорода в более глубинные слои и субкислородной подъему верхней границы зоны. Продолжение долговременных научных исследований позволило проанализировать современное состояние гидрохимической структуры Черного моря и дать прогноз возможным изменениям.

Методология и методы исследования

Исследование проводилось на основе данных натурных наблюдений по распределению температуры, солености, концентрации кислорода, сероводорода, нитратов, полученных в период 1980–2019 гг. в 151 экспедиции МГИ НАН Украины и МГИ РАН. Для определения гидрохимических показателей использовались стандартные методики определения [Методы гидрохимических исследований..., 1978; Современные методы..., 1992]. При построении вертикальных распределений гидрохимических параметров был изопикнический метод Средние профили использован анализа. гидрофизических и гидрохимических параметров рассчитывались в специально разработанной программе «meanprofile».

Основным инструментом для расчета физического потока кислорода и скорости продукции и потребления кислорода послужила 1,5-мерная стационарная модель вертикального обмена в Черном море [Samodurov and Ivanov, 1998; Ivanov and Samodurov, 2001], разработанная С.К. Коноваловым, Л.И. Ивановым и А.С. Самодуровым.

Для расчета величины первичной продукции использовались спутниковые данные массива NASA [Архив Giovanni] о среднемесячных значениях поверхностной концентрации хлорофилла а, полученные сканерами цвета SeaWiFS и MODIS-Aqua.

Расчет величины первичной продукции в столбе воды производился по методике, предложенной А.Б. Демидовым [Демидов, 2008], где на основе данных о концентрации хлорофилла а в поверхностном слое вод по регрессионным уравнениям, связывающим первичную продукцию в столбе воды с концентрацией поверхностного хлорофилла, рассчитывались величины первичной продукции для глубоководной части Черного моря.

Положения, выносимые на защиту

1. Количественные оценки межгодовой динамики концентрации кислорода для различных временных перодов – до начала эвтрофикации, периода активной эвтрофикации, периода дистрофикации и современного периода.

2. Колличественные оценки изменения величины первичной продукции, рассчитанной на основе данных о концентрации хлорофилла а в поверхностном слое моря, как показателя расходования кислорода в слое основного пикноклина.

3. Колличественные оценки изменения концентрации нитратов, как показателя изменения потока органического вещества в слой основного пикноклина Черного моря.

4. Оценки межгодовых изменений физического потока кислорода из ХПС, рассчитанного на основе натурных данных о вертикальном распределении кислорода, коэффициентов турбулентной диффузии и скорости адвекции.

5. Анализ соотношения роли биогеохимических и физических процессов в межгодовой динамике кислорода за период с 1980 по 2019 гг.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов подтверждена методиками определения гидрохимических параметров в морской воде, используемыми в МГИ РАН на протяжении нескольких десятков лет [Методы гидрохимических исследований..., 1978; Современные методы..., 1992]. Приборная база отдела биогеохимии моря (полуавтоматическая бюретка «Metrohm» Dosimat-765, весы лабораторные электронные «Ohaus» Adventurer AR2140, весы лабораторные «Kern» EW620-3NM, набутылочные дозаторы «Brand» Dispensette S, дозатор Thermo Scientific Finnpipette F1) позволила проводить высокоточные определения основных гидрохимических элементов. Полученные с помощью CTD-зонда «Sea-Bird 911 plus CTD» (фирмы Sea Bird Electronics, США) данные ПО температуре, электропроводности и гидростатическому давлению дали возможность исследования вертикального распределения температуры, солености и плотности во всей толще вод Черного моря, а также использовать эти данные для дальнейших расчетов.

Результаты работы были представлены на следующих научных мероприятиях: Научная конференция «Моря России: наука, безопасность, ресурсы» (г. Севастополь, 2017 г.); Молодежная научная конференция «Морские исследования и рациональное природопользование» (г. Севастополь, 2018 г.); Всероссийская научная конференция «Моря России: методы, средства и результаты исследований» (г. Севастополь, 2018 г.); Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы рыболовства, рыбоводства (аквакультуры) и экологического мониторинга водных экосистем» (г. Ростов-на-Дону, 2018 г.); 26-ая Международная конференция РАСОМ – 2019 «Морские науки и технологии для устойчивого развития» (г. Владивосток, 2019 г.), Всероссийская научная конференция

«Моря России: фундаментальные и прикладные исследования» (г. Севастополь, 2019 г.); Ш Всероссийская конференция «Гидрометеорология и экология: достижения и перспективы развития» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); V Всероссийская научная конференция молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана» (г. Калининград, 2020 г.); Всероссийская научная конференция «Моря России: исследования береговой и шельфовой зон» (г. Севастополь, 2020 г.); Всероссийская научная конференция «Моря России: Год науки и технологий в РФ – Десятилетие наук об океане ООН» (г. Севастополь, 2021 г.).

Связь с научными программами, планами, темами

Работа выполнена в соответствии с научными планами и программами исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт РАН» в рамках следующих научно-исследовательских проектов и грантов:

– тема «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей, на основе современных методов контроля состояния морской среды и гридтехнологий», № 0827-2014-0010 (2016–2017 гг.), исполнитель;

– тема «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования», № 0555-2021-0004 (2018–2022 гг.), исполнитель;

– проект РФФИ «Процессы и характеристики многолетних изменений структуры оксиклина, субкислородной зоны и распределения сероводорода в водах Черного моря», № 19-35-90062 Аспиранты (2019–2022 гг.), исполнитель.

Личный вклад соискателя

Соискатель принимал участие в 14 экспедициях Морского гидрофизического института РАН в Черном море, в ходе которых были

получены натурные данные, составляющие основу исследования. Соискателем производились отбор проб воды, лабораторный анализ растворенного кислорода и сероводорода, обработка и анализ полученных и архивных данных. Анализ качества гидрохимических данных проводился при личном участии автора.

Соискателем собран и проанализирован массив данных о концентрации хлорофилла а в поверхностном слое вод глубоководной части Черного моря, включающий как судовые измерения, так и данные о поверхностной концентрации хлорофилла а, полученные с помощью дистанционного зондирования сканерами цвета SeaWiFS и MODIS-Aqua. Выбор методики и расчет величины первичной продукции для глубоководной части Черного моря были также произведены автором.

Обсуждение основных выводов и результатов проведенных исследований осуществлялось соискателем совместно с научным руководителем и соавторами научных публикаций.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано в соавторстве 19 научных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, 1 раздел монографии и 12 тезисов докладов и материалов конференций.

Требованиям ВАК при Минобрнауки России удовлетворяют 6 работ в рецензируемых научных изданиях. В их числе 3 работы в рецензируемых научных изданиях, входящих в наукометрическую базу Web of Science, 5 работ, входящих в наукометрическую базу SCOPUS, 1 работа в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень изданий ВАК при Минобрнауки России, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Статьи в рецензируемых журналах

1. Kondratev S.I., Vidnichuk A.V. (Masevich A.V.) Features of the Oxygen and Sulfide Vertical Distribution in the Black Sea Based on the Expedition Data Obtained by Marine Hydrophysical Institute in 1995-2015 // Physical Oceanography. 2018. Vol. 25. № 5. Р. 390–400. doi: 10.22449/1573-160X-2018-5-390-400 (Кондратьев С.И., Видничук А.В. (Масевич А.В.) Особенности вертикального распределения кислорода и сероводорода в Черном море по экспедиционным данным Морского гидрофизического института в 1995–2015 годах // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 5. С. 422–433. doi: 10.22449/0233-7584-2018-5-422-433).

2. Kondratev S.I., Vidnichuk A.V. (Masevich A.V.) Vertical distribution of oxygen and hydrogen sulphide in the Black Sea in 2016 // Vestnik Moskovskogo Seriya Universiteta, 5: Geografiya. 2020. T. 2020, <u>№</u> 3. C. 91–99. Видничук А.В. (Кондратьев С.И., (Масевич А.В.) Вертикальное распределение кислорода и сероводорода в Черном море в 2016 г. // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2020. №3. С. 91–99).

3. Кондратьев С.И., Видничук А.В. (Масевич А.В.) Локальная сезонная гипоксия и образование сероводорода в придонных водах Севастопольской бухты в 2009–2019 годах // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2020. № 2. С. 107–121. doi: 10.22449/2413-5577-2020-1-107-121.

4. Vidnichuk A.V. (Masevich A.V.), Konovalov S.K. Changes in the Oxygen Regime in the Deep Part of the Black Sea in 1980–2019 // Physical Oceanography. 2021. Vol. 28. № 2. Р. 180–190. doi: 10.22449/1573-160X-2021-2-180-190 (Видничук А.В. (Масевич А.В.), Коновалов С.К. Изменение кислородного режима глубоководной части Черного моря за период 1980–2019 годы // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 2. С. 195–206. doi: 10.22449/0233-7584-2021-2-195-206).

5. **Masevich A.V.**, Konovalov S.K. Oxygen Dynamics during the Period of Dystrophic Processes in the Black Sea // Physical Oceanography. 2022. Vol. 29.

№ 1. Р. 83–97. doi: 10.22449/1573-160Х-2022-1-83-97 (Масевич А.В., Коновалов С.К. Динамика содержания кислорода в период дистрофикационных процессов в Черном море // Морской гидрофизический журнал. 2022. Т. 38, № 1. С. 89–104. doi: 10.22449/0233-7584-2022-1-89-104).

6. Kondratev S.I., **Masevich A.V.**, Belokopytov V.N. Position of the top boundary of the hydrogen sulfide zone over the shelf edge of the Crimea // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5, Geografiya. 2022. (3). Р. 97-107. (Кондратьев С.И., **Масевич А.В.**, Белокопытов В.Н. Положение верхней границы сероводородной зоны над бровкой шельфа Крыма по натурным данным 2015–2019 гг. // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2022. №3. С. 97–107).

Раздел в монографии

7. Коновалов С.К., Видничук А.В. (Масевич А.В.), Орехова Н.А. Пространственно-временные характеристики гидрохимической структуры вод глубоководной части Черного моря // Система Черного моря. – Москва: Научный мир, 2018. – С. 106–119. doi: 10.29006/978-5-91522-473-4.2018.106.

Тезисы докладов на Всероссийских и международных конференциях

8. Видничук А.В. (Масевич А.В.), Кондратьев С.И., Коновалов С.К. Особенности вертикального распределения кислорода и сероводорода в Черном море в 2015 – 2016 гг. по экспедиционным данным Морского гидрофизического института // Моря России: наука, безопасность, ресурсы / Тезисы докладов научной конференции. – г. Севастополь, 3 – 7 октября 2017 г. – Севастополь: ФГБУН МГИ, 2017. – С. 160–162.

9. Видничук А.В. (Масевич А.В.), Кондратьев С.И., Коновалов С.К. Состояние субкислородной и сероводородной зон Черного моря на современном этапе // Морские исследования и рациональное природопользование: Материалы молодежной научной конференции, г.

Севастополь, 19-23 сентября 2018 г. [Электронный ресурс]. – Москва: МГУ, 2018. – С. 96–98.

10. Коновалов С.К., Орехова Н.А., Видничук А.В. (Масевич А.В.) Окислительно-восстановительные условия и процессы на границе с донными отложениями // Моря России: методы, средства и результаты исследований / Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 24– 28 сентября 2018 г. – Севастополь: ФГБУН МГИ, 2018. – С. 19–20.

11. Видничук А.В. (Масевич А.В.), Коновалов С.К. Оценка изменений концентрации сероводорода в анаэробной зоне Черного моря по многолетним данным // Моря России: методы, средства и результаты исследований / Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 24–28 сентября 2018 г. – Севастополь: ФГБУН МГИ, 2018. – С. 123–125.

12. Видничук А.В. (Масевич А.В.), Коновалов С.К. Пространственновременные особенности распределения кислорода в прибрежных районах Крыма // Актуальные вопросы рыболовства, рыбоводства (аквакультуры) и экологического мониторинга водных экосистем: материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства. Ростов-на-Дону, 11–12 декабря 2018 г., ФГБНУ «АзНИИРХ». Ростов-н/Д.: Изд-во ФГБНУ «АзНИИРХ», 2018. – С. 274–278.

13. Konovalov S., Belokopytov V., Vidnichuk A. (Masevich A.) Oxygen regime shifts in the Black Sea: climate and/or human effects // Marine Science and Technology for Sustainable Development: Abstracts of the 26th International Conference of Pacific Congress on Marine Science and Technology (PACON-2019), July 16–19, 2019, Vladivostok, Russia. – Vladivostok: POI FEB RAS, 2019. – P. 23.

14. Видничук А.В. (Масевич А.В.), Кондратьев С.И. Анализ состояния субкислородной зоны Черного моря по экспедиционным данным 2018 г. / Моря России: фундаментальные и прикладные исследования. // Тезисы

докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 23–28 сентября 2019 г. – Севастополь: ФГБУН ФИЦ МГИ, 2019. С. 54–56.

15. Кондратьев С.И., Видничук А.В. (Масевич А.В.) Локальная сезонная гипоксия и образование сероводорода в придонных водах Севастопольской бухты // Труды III Всероссийской конференции «Гидрометеорология и экология: достижения и перспективы развития». – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2019. – С. 155–160.

16. Видничук А.В. (Масевич А.В.), Коновалов С.К. Оценка многолетних изменений характеристик холодного промежуточного слоя как источника кислорода в водах Черного моря // Комплексные исследования Мирового океана. Материалы V Всероссийской научной конференции молодых ученых, г. Калининград, 18-22 мая 2020 г. [Электронный ресурс]. – Калининград: АО ИО РАН, 2020. – С. 361–362.

17. Кондратьев С.И., **Видничук А.В.** (Масевич А.В.) Причины возникновения локальной гипоксии в водах Севастопольской бухты // Моря России: исследования береговой и шельфовой зон / Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 21–25 сентября 2020 г. – Севастополь: ФГБУН ФИЦ МГИ, 2020. С. 416–418.

18. Видничук А.В. (Масевич А.В.), Коновалов С.К. Изменение кислородного режима глубоководной части Черного моря по многолетним данным // Моря России: Год науки и технологий в РФ – Десятилетие наук об океане ООН: тезисы докладов Всероссийской научной конференции, г. Севастополь, 20-24 сентября 2021 г. – Севастополь : ФГБУН ФИЦ МГИ, 2021. – С. 372–373.

19. Мельников В.В., Белокопытов В.Н., **Масевич А.В.**, Васечкина Е.Ф. Катастрофические изменения биотопа глубоководных районов Черного моря и экосистемные сдвиги // Изучение водных и наземных экосистем: история и современность / Тезисы докладов II Международной научно-практической конференции, 5–9 сентября 2022 г., Севастополь, Российская Федерация. – Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2022. – С. 120–121.

Благодарности

Автор выражает признательность и искреннюю благодарность своему научному руководителю чл.-кор. РАН, д-ру геогр. наук С.К. Коновалову за общее руководство работой, плодотворные обсуждения результатов работы, ценные советы, конструктивную критику при написании работы. Соискатель благодарит канд. хим. наук Кондратьева С.И. (МГИ РАН) за неоценимый вклад в становление соискателя, как квалифицированного специалиста, за переданные практические навыки, опыт и знания. Автор признательна канд. геогр. наук Тищенко П.П. (ТОИ ДВО РАН) за плодотворные обсуждения, ценные комментарии и проявленный интерес к работе. Автор выражает благодарность Ингерову А.В. (МГИ РАН) за оперативность в разработке программного пакета для обработки массивов экспедиционных данных. Соискатель также благодарит соавторов публикаций за плодотворное сотрудничество, и всех, с кем посчастливилось работать в экспедициях по Черному морю.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка литературы.

Во **введении** к диссертационной работе раскрыта актуальность и степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования. Определена научная новизна работы и ее практическая значимость, приводятся: положения, выносимые на защиту, основные материалы и методы, используемые в работе, степень достоверности и апробация результатов, личный вклад автора и список публикаций по теме диссертации.

В разделе 1 дан краткий обзор современного состояния проблемы, перечислены процессы, определяющие содержание кислорода в морской воде, представлены особенности вертикального распределения кислорода в морской воде, рассмотрено физико-географическое описание Черного моря.

В разделе 2 приведены материалы и методы исследования, включая методы определения гидрохимических параметров, особенности

изопикнического метода анализа, методику расчета потоков кислорода и методику расчета первичной продукции.

В разделе 3 представлены межгодовые изменения распределения кислорода и других океанологических характеристик в глубоководной части Черного моря. Анализируются межгодовые изменения распределения кислорода, величины первичной продукции, концентрации нитратов и концентрации сероводорода в верхней части анаэробной зоны

В разделе 4 рассматриваются факторы межгодовой изменчивости содержания кислорода в глубоководной части Черного моря: влияние процесса эвтрофикации на кислородный режим Черного моря; изменение характеристик холодного промежуточного слоя, как основного источника кислорода в воды основного пикноклина Черного моря; межгодовые изменения потоков кислорода в водах глубоководной части Черного моря; запас кислорода в слое основного пикноклина.

Объем работы составляет 151 страницу и содержит 5 таблиц и 38 рисунков. Библиографический список включает в себя 170 наименований, в том числе 78 на английском языке.

РАЗДЕЛ 1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

1.1Кислород в морской воде

Кислород в морской воде необходим для процессов дыхания живых организмов, а также окисления органических восстановленных И неорганических веществ естественного и антропогенного происхождения. Снижение содержания кислорода может вызвать серьезные изменения в состоянии океана – биоразнообразии и биогеохимических циклах. В то же время на содержание кислорода в морской среде оказывают отрицательное влияние изменения климата – повышение температуры морской воды приводит к снижению растворимости кислорода, увеличению скорости расходования его в биологических и физико-химических процессах, снижению поступления кислорода из атмосферы и снижению потоков кислорода в морской среде. Поэтому изучение содержания кислорода в морской воде и процессов, определяющих динамику кислорода в морской среде, представляет первостепенный научный и практический интерес.

В настоящее время в Мировом океане отмечена тенденция снижения содержания кислорода (деоксигенация) [Breitburg et al., 2018; Keeling et al., 2010; Diaz and Rosenberg, 2008], вызванная глобальными изменениями климата планеты, а также интенсивной хозяйственной деятельностью Совокупные последствия загрязнения океана биогенными человека. элементами и наблюдаемые изменения климата (повышение температуры) приводят к интенсивному росту количества и размера «мертвых зон» в открытом океане и прибрежных водах, где уровень растворенного кислорода слишком низок (менее 63 мкмоль/л) для обеспечения нормальной жизни морской биоты. Начиная с 50-х годов ХХ столетия, количество зон с низкой концентрацией растворенного кислорода увеличилось более чем в десять раз прибрежных акваториях. В 2016 Межправительственной в году океанографической комиссией ЮНЕСКО (МОК) была создана рабочая группа «Глобальная сеть мониторинга уровня концентрации кислорода в Мировом океане» (GO2NE), которая включает 21 исследовательскую организацию в 11 странах. Ученые этой рабочей группы занимаются исследованием проблемы снижения содержания кислорода в водах Мирового океана, анализируют причины и последствия этого явления как в открытом океане, так и в прибрежных водах по всему миру, а также разрабатывают возможные решения данной проблемы.

Для открытого океана основной причиной снижения концентрации кислорода является глобальное потепление [Breitburg et al., 2018]. Глобальное повышение температуры снижает растворимость кислорода в воде, способствует увеличению скорости потребления кислорода в процессе дыхания организмов и окисления органического вещества, уменьшает поступление кислорода из атмосферы за счет снижения его растворимости в морской воде и из поверхностных вод вглубь океана за счет усиления стратификации и ослабления океанической глобальной циркуляции.

Для прибрежных районов, находящихся под сильным влиянием берегового стока, снижение содержания кислорода обусловлено увеличением потока поступающих биогенных веществ (азота и фосфора), ростом количества продуцируемого и поступающего с берега органического вещества, главным образом, от сельского хозяйства, сточных вод и сжигания ископаемого топлива [Breitburg et al., 2018]. Кроме того, для прибрежных районов ситуация также усугубляется изменениями климата посредством тех же механизмов, что и для вод открытого океана, включая снижение растворимости кислорода в более теплых морских водах и снижение интенсивности обменных физических процессов и поступления кислорода.

Увеличение площади областей с низким содержанием кислорода как в прибрежных районах, так и в открытом океане, может иметь значительные последствия для видового разнообразия морской биоты. Даже не смертельное воздействие низких концентраций растворенного кислорода может привести к снижению роста и размножения, а также к изменению поведения и распределения морских видов. Расширение гипоксических (концентрация кислорода ниже 63 мкмоль/л) и аноксических (отсутствие кислорода) зон может вызвать изменения в основных биогеохимических циклах экосистемы okeana [Isensee et al., 2015; Global Ocean..., 2018]. Это неизменно негативно отразится на экономической деятельности человека.

1.1.1 Процессы, определяющие содержание кислорода в морской воде

Концентрации растворенного кислорода весьма изменчивы и определяются соотношением интенсивности двух групп процессов, обогащающих или обедняющих воду кислородом.

К группе процессов, которые обогащают воду кислородом, относятся [Алекин и Ляхин, 1984]:

1) абсорбция кислорода океаном из атмосферы при относительном его содержании в воде менее 100% насыщения;

2) продуцирование кислорода водной растительностью при фотосинтезе;

3) адвекция и диффузия кислорода в обедненные слои.

Обогащение воды кислородом атмосферы происходит, когда его содержание меньше растворимости кислорода в воде при данной температуре и давлении. Этот процесс идет только на границе вода–атмосфера, в глубинные слои кислород проникает благодаря процессам перемешивания.

Образование кислорода происходит при поглощении углекислого газа водной растительностью в результате фотосинтеза. Процесс фотосинтеза зависит от условий окружающей среды – температуры воды, интенсивности солнечного освещения и количества питательных веществ. Фотосинтез может происходить как на поверхности, так и на различных глубинах (примерно до глубин 50 м), это связано с проникновением солнечного света и прогрева воды.

К группе процессов, уменьшающих содержание кислорода в океане, относятся [Алекин и Ляхин, 1984]:

1) выделение кислорода в атмосферу из океана (десорбция) при относительном его содержании более 100% насыщения;

2) различные биологические (дыхание организмов), биохимические (дыхание бактерий и биохимическое окисление органических веществ) и химические (окисление восстановленных форм Fe²⁺, Mn²⁺, NO²⁻, NH₃, H₂S и др.) процессы.

Процесс выделения кислорода из воды на границе раздела водаатмосфера происходит, когда вода при данной температуре и давлении оказывается пересыщенной кислородом. Это может происходить в результате фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоев воды, либо вследствие повышения температуры воды, когда кислород не успел выделиться в атмосферу и в воде находится его избыток относительно нормального содержания для новой температуры (явление гистерезиса) [Алекин, 1953].

Процессы окисления органического вещества и дыхания организмов в морской воде происходят постоянно, усиливаясь с повышением температуры [Алекин, 1953; Алекин и Ляхин, 1984; Millero, 2013].

Ограничение водообмена снижает поступление кислорода в глубинные слои и ведет не только к понижению его содержания, но иногда и к полному исчезновению. Явление недостатка кислорода, когда его концентрация снижается до 63 мкмоль/л, получило название гипоксии [Diaz, 2001; Zhang et al., 2010]. Если концентрация кислорода продолжает снижаться, то наступает явление аноксии, т.е. полное отсутствие кислорода.

Существует два основных фактора, приводящих к развитию гипоксии, а иногда и к аноксии:

1. Стратификация водной толщи, которая изолирует глубинные воды и ограничивает обмен с обогащенными кислородом поверхностными водами.

2. Разложение органического вещества в глубинных слоях, что снижает уровень кислорода. Чтобы явление гипоксии начало развиваться и сохранялось на протяжении какого-то времени, одновременно должны действовать оба эти фактора.

1.1.2 Особенности вертикального распределения кислорода в морской воде

Распределение кислорода по глубинам главным образом зависит от динамики водных масс – течений и волнения. Волнение обеспечивает обмен кислорода на границе вода – атмосфера и способствует его проникновению вплоть до зоны термоклина [Хорн, 1972]. Течения способствуют переносу водных масс, обогащенных кислородом, на большие расстояния.

Типичные вертикальные профили растворенного кислорода для трех океанов изображены на Рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Распределение растворенного кислорода по глубинам в океанах и в области образования атлантических глубинных вод [Хорн, 1972]

По концентрации кислорода толщу вод океанов можно разделить на три зоны [Алекин и Ляхин, 1984]:

1) поверхностная (0–200 м);

2) промежуточная (200-1500 м);

3) глубинная (ниже 1500 м).

Наиболее насыщена кислородом поверхностная зона, где происходят ветровое перемешивание и процессы фотосинтеза. Содержание кислорода в поверхностных слоях изменяется от 350–400 мкмоль/л в полярных широтах до 200 мкмоль/л в районе экватора. В поверхностном слое, который включает фотическую зону, содержание кислорода редко превышает 105–106% насыщения. На концентрацию кислорода в этой зоне большое влияние оказывает годовой ход температуры.

Для нижней части поверхностного слоя характерно снижение содержания кислорода, которое обусловлено ослаблением процесса фотосинтеза, а также увеличением плотности воды, затрудняющим обмен нижних слоев с поверхностными. Здесь преобладающим является процесс потребления кислорода на окисление оседающего органического вещества.

Глубинная водная масса от 1500 м и до дна обогащена кислородом за счет холодных водных масс, образующихся в полярных областях (Рисунок 1.2). Относительно высокое содержание кислорода в ней обусловлено их насыщением в условиях высоких широт, а также малой скоростью потребления кислорода на окисление органического вещества при низких температурах.



Рисунок 1.2 – Схема глобальной циркуляции вод Мирового океана [Деев, 2010]

Промежуточная зона характеризуется наличием в ней минимальных концентраций растворенного кислорода на глубинах от 200 до 1500 м. Верхняя ее половина совпадает с главным термоклином и скачком плотности. Это слой вод, называемый в современной литературе «мезопелагической зоной» или «сумеречной зоной» [del Giorgio and Duarte, 2002; Robinson et al., 2010]. Он характеризуется отсутствием фотосинтеза и интенсивного адвективного переноса вод, снижением интенсивности турбулентных потоков. При этом в этих слоях вод наблюдается значительное потребление кислорода на окисление оседающего органического вещества. Соотношение малой интенсивности поступления кислорода и высокой скорости его расходования приводит к наблюдаемой низкой концентрации кислорода. В наименьшей степени это характерно для полярных областей с более интенсивным вертикальным потоком кислорода, а в наибольшей степени это характерно для экваториальных районов, например, Аравийского моря, где состояние вод приближается к анаэробным условиям [Алекин и Ляхин, 1984; Шокальский, 1959; Millero, 2013].

Гипоксия придонных шельфовых вод является результатом дисбаланса процессов поступления и потребления кислорода. Чаще всего она возникает

при совместном действии природных и антропогенных факторов. Основным антропогенным фактором является обогащение прибрежных акваторий биогенными элементами (азотом и фосфором), т.е. создание условий, обеспечивающих эвтрофикацию (увеличение потока органического углерода в морскую среду), а также создание условий ограничения процессов водообмена (строительство различных сооружений в береговой зоне). Однако изменения климата тоже способствуют созданию условий, приводящих к дефициту кислорода. К таким факторам следует отнести усиление стратификации вод в летний период, снижение растворимости кислорода в более теплых водах, ослабление динамики прибрежных вод. В последние два десятилетия количество акваторий, подверженных гипоксии, значительно возросло, и это явление рассматривается как новая глобальная проблема, стоящая перед человечеством [Diaz and Rosenberg, 2008; Тищенко и др., 2013].

Например, в придонных водах Амурского залива (Японское море) в 2012 и 2013 гг. наблюдался острый дефицит кислорода. Концентрация кислорода в придонных водах в некоторых местах была ниже 5 мкмоль/л. Гипоксия придонных вод была обусловлена сочетанием таких факторов как эвтрофикация Амурского залива в результате поступления биогенных элементов и органического вещества с речными водами и бытовыми стоками городов Уссурийск и Владивосток и слабым вертикальным и горизонтальным перемешиванием вод в летний период [Тищенко и др., 2011; Тищенко и др., 2017; Tishchenko et al., 2016].

Еще одним примером периодически возникающей гипоксии может служить Севастопольская бухта (Черное море), в придонных водах которой в некоторых районах в летний период наблюдается острый дефицит кислорода. Многолетний мониторинг позволил выявить области, где концентрация кислорода периодически составляет менее 50 мкмоль/л, иногда наблюдается явление аноксии, т.е. кислород вовсе отсутствует (Рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Вертикальные профили температуры (а), солености (б), содержания растворенного кислорода (в) и насыщения вод кислородом (г) в водах Севастопольской бухты. Сплошная линия – район дока, пунктирная – средний профиль для бухты [Кондратьев и Видничук, 2020]

Так в сентябре 2009 года в одном из районов Севастопольской бухты было зафиксировано полное отсутствие кислорода и присутствие сероводорода [Кондратьев и Видничук, 2020]. Развитие гипоксии в Севастопольской бухте вызывает совокупность природных и антропогенных факторов. В летний период в водах бухты наблюдается устойчивая стратификация, которая существенно ограничивает вертикальный водообмен и диффузионный поток кислорода из поверхностных вод в придонный слой. Но основными факторами все же являются антропогенные – это искусственное углубление дна, где может происходить застой придонных вод; увеличение количества поступающих биогенных веществ со стоком реки Черной, что приводит усиленному расходованию кислорода на окисление образовывающегося органического вещества.

Существуют такие морские системы, где явление аноксии глубинных вод является естественным, а сероводород в этих водах присутствует постоянно. Это области с выраженной постоянной стратификацией и ограниченным водообменом с водами открытого океана. Такими областями являются, например, впадина Кариако (Карибское море) (Рисунок 1.4 а) [Richards and Vaccaro, 1956; Taylor et al., 2003], фьорд Фрамварен (Норвегия) (Рисунок 1.4 б) [Yao and Millero, 1995; Roos, 2001]. Самым большим бассейном Мирового океана, содержащим бескислородные воды, является Черное море [Konovalov and Murray, 2001; Stanev et al., 2018], большая часть бассейна которого заполнена водами, содержащими сероводород. Как и во всех иных случаях, существование условий дефицита или отсутствия кислорода в морских системах определяется соотношением интенсивности процессов поступления и расходования кислорода. В Черном море, в частности, вертикальный обмен существенно ограничен высокими градиентами плотности в пикноклине, тогда как поток оседающего органического вещества поступает в слои вод ниже основного пикноклина, обеспечивая существенное превышение потребления кислорода над его поступлением. Как результат, исчерпание кислорода, приводит к расходованию на окисление органического вещества окисленных форм азота (денитрификация), затем окисленных форм металлов (марганца и железа), а в конечном итоге кислорода сульфатов с образованием восстановленных форм серы (сероводорода).



Рисунок 1.4 – Растворенный кислород во впадине Кариако и близлежащем Карибском бассейне, концентрации сульфидов и общее потребление кислорода и сульфатов во впадине Кариако [Richards and Vaccaro, 1956] (a), концентрации кислорода и сероводорода, растворенного марганца и железа во фьорде Фрамварен [Yao and Millero, 1995] (б)

1.2Физико-географическое описание Черного моря

1.2.1 Географическое описание

Черное море расположено между 46°33'-40°56' с. ш. и 27°27'-41°42' в. д. (Рисунок 1.5). Являясь частью бассейна Атлантического океана, Черное море соединяется с ним на юге через Средиземное и Мраморное моря проливами Босфор, Дарданеллы и Гибралтар. На северо-востоке оно соединяется Керченским проливом с Азовским морем. Наибольшая длина моря по 42°29' с. ш. составляет 1148 км. Наименьшая ширина его по меридиану южной

оконечности Крымского полуострова (от м. Сарыч) 258 км. Площадь моря составляет 416790 км², длина береговой линии 3400–4100 км, средняя глубина 1270–1315 м, максимальная глубина 2210–2258 м, объем воды составляет 537000–555000 км³ [Иванов и Белокопытов, 2011].



Рисунок 1.5 – Физическая карта Черного моря [Шнюков и Зиборов, 2004]

В Черное море впадают реки: Дунай, Днепр, Днестр, Южный Буг, Кодори, Ингури, Риони, Чорох, Кызыл-Ирмак, Ешиль-Ирмак, Сакарья, Камчия, Велека, Резовска и много мелких рек (Рисунок 1.5) [Гидрометеорология..., 1991].

В строении дна Черного моря выделяются [Гидрометеорология..., 1991; Иванов и Белокопытов, 2011]: шельф, материковый склон и глубоководная котловина. Шельф, или материковая отмель, представляет непосредственное продолжение суши, оказавшейся под водами моря, и занимает значительную площадь в северо-западной его части. Здесь ширина шельфа достигает более 200 км Глубина 0–100 м, местами до 160 м. В остальных частях моря глубина его менее 100 м, ширина 2,2–15 км. У Кавказского и Анатолийского берегов шельф представлен узкой прерывистой полоской. Шельф переходит в материковый склон довольно значительной крутизны. Средние его уклоны 5–8°, в северо-западной части и у Керченского пролива – 1–3°. Крутизна отдельных участков достигает 20–30°. Центральную часть Черноморской впадины занимает глубоководная котловина, имеющая глубины 2000–2200 м. Наибольшая глубина 2258 м [Гидрометеорология..., 1991; Иванов и Белокопытов, 2011].

Для Черного моря характерна циклоническая циркуляция вод (Рисунок 1.6) [Иванов и Белокопытов, 2011]. Выделяются следующие основные черты крупномасштабной структуры циркуляции вод: Основное Черноморское течение (ОЧТ), локализованное в зоне континентального склона; два крупномасштабных циклонических круговорота в восточной и западной частях моря; квазистационарные антициклонические вихри в прибрежной зоне, такие как Батумский, Севастопольский, Кавказский, Сакарья, Синопский и др.



Рисунок 1.6 – Схема циркуляции поверхностного слоя Черного моря

[Korotaev et al, 2003]

1.2.2 Гидрологическая структура

Систематические исследования гидрологии Черного моря были начаты еще в 1890-1891 гг. За более чем столетний период накоплено, проанализировано и систематизировано большое количество данных об особенностях его гидрологической структуры, издан ряд обобщающих трудов [Книпович, 1932; Филиппов, 1968; Блатов, 1984; Гидрометеорология..., 1991; Иванов и Белокопытов, 2011].

Соленость. Особенностью Черного моря является значительное увеличение солености его вод по вертикали, что обусловлено поступлением большого количества речных вод в поверхностные слои моря (~338–355 км³/год) [Журбас и др., 2011; Иванов и Белокопытов, 2011] и близким по величине объемом соленых мраморноморских вод с нижнебосфорским течением через пролив Босфор (~255 км³/год) [Иванов и Белокопытов, 2011] в глубинные слои вод. В результате наблюдается устойчивая вертикальная стратификация вод – от поверхности до 2000 м соленость в среднем возрастает более чем на 4 единицы (Рисунок 1.7) [Скопинцев, 1975].



Рисунок 1.7 – Вертикальное распределение температуры, солености, условной плотности в водах Черного моря [Коновалов и Еремеев, 2012]

В открытой части моря до глубин 200 м наблюдается резкое возрастание солености с глубиной, при этом галоклин располагается на глубине около 100 м [Белокурова и Старов, 1946]. Глубже 200 м происходит постепенный рост солености до дна до значений более 22‰ (рис. 1.8) [Алекин и Ляхин, 1984].

На поверхности моря соленость изменяется от 17,5‰ в прибрежной зоне до 18,3‰ в открытой части [Алекин и Ляхин, 1984]. В поверхностном слое наблюдается сезонная изменчивость, в западной части моря она проявляется до глубин 150 м, в восточной – до 100–120 м. В более глубоких слоях пространственно-временные изменения солености в обеих частях моря незначительны [Скопинцев, 1975].

Температура. Температура воды в открытом море значительно изменяется в верхнем слое от 0 до 50–75 м, достигая на поверхности 20–25°C в летний период. В зимний период наиболее низкие значения температуры характерны для северо-западной части, а также для центра моря, что обусловлено интенсивным охлаждением поверхностного слоя и наименьшей толщиной верхнего перемешанного слоя в центрах циклонических круговоротов. Сезонные колебания температуры поверхностного слоя быстро затухают с глубиной [Иванов и Белокопытов, 2011; Белокопытов, 2017].

Основными элементами вертикальной термической структуры деятельного слоя Черного моря принято считать верхний квазиоднородный слой (ВКС) от 5 до 130 м; сезонный термоклин, где максимум вертикального градиента находится летом на глубине 15-20 м; а также холодный промежуточный слой (ХПС), т.е. слой подповерхностного минимума температуры, с глубиной залегания ядра 30–100 м [Иванов и Белокопытов, 2011]. Ранее границами ХПС считалась величина температуры 8°С (Рисунок 1.7), однако в последние годы подповерхностный минимум температур сохраняется, но минимальная величина температуры может быть выше 8°С [Akpinar et al., 2017]. Ниже ядра ХПС температура монотонно повышается с глубиной до значений 9,1°С у дна. В слое 50–100 м располагается постоянный термоклин (Рисунок 1.7) [Скопинцев, 1975; Иванов и Белокопытов, 2011].

Существование слоя минимальной температуры вызвано осеннезимним охлаждением поверхностных вод и возникающей вследствие этого конвекцией, которая ограничена по глубине низкой соленостью опускающихся вод. Другой причиной возникновения слоя минимальной температуры является адвекция холодных вод, образующихся зимой в северозападной части Черного моря [Скопинцев, 1975; Иванов и Белокопытов, 2011].

Для пространственного распределения температуры поверхностного слоя характерно ее повышение в направлении от северо-запада к юго-востоку в течение всего года, что связано с метеорологическими условиями региона: северо-западная часть Черного моря характеризуется умеренным климатом, в то время как климат восточной половины моря субтропический [Иванов и Белокопытов, 2011].

Плотность. Значительная распресненность вод Черного моря приводит к тому, что плотность воды в нем значительно меньше океанской. Плотность воды растет с глубиной от значений условной плотности $\sigma_t = 10,8-14,0$ кг/м³ на поверхности моря (средние значения по акватории моря в июле и в феврале, соответственно) до $\sigma_t = 17,2 \text{ кг/м}^3$ на 2000 м. Для вертикальной структуры плотности в Черном море характерно наличие двух пикноклинов. Сезонный пикноклин существует в теплый период года с апреля по ноябрь в слое 15-20 м, достигая наибольшего развития в июле-августе. Сезонный пикноклин возникает как следствие формирования сезонного термоклина, и, в меньшей сезонного галоклина. Постоянный (основной) степени, пикноклин, соответствующий основному галоклину, залегает на глубинах от 50 до 100 м (Рисунок 1.7) [Иванов и Белокопытов, 2011].

Воды Черного моря сильно стратифицированы: перепад плотности в слое 0–100 м в центральной части моря летом составляет около 5 кг/м³. В слое 0–50 м температура воды вносит основной вклад в повышение плотности, в среднем она в 2 раза превышает вклад солености [Иванов и Белокопытов, 2011]. Далее с глубиной температура растет, способствуя ослаблению

стратификации, и определяющую роль играет соленость, в слое 50–300 м ее вклад в 25 раз превышает вклад температуры.

Для плотности, также как для температуры и солености воды, характерно куполообразное распределение изоповерхностей, обусловленное общей системой вертикальной циркуляции вод [Иванов и Белокопытов, 2011].

1.2.3 Сезонная и межгодовая изменчивость холодного промежуточного слоя

Верхний слой вод Черного моря до глубин около 100-200 м является вентилируемым аэробным слоем со значительной сезонной изменчивостью температуры. Зимний период в Черном море характеризуется интенсивным выхолаживанием, вследствие чего происходит конвективное перемешивание и верхний квазиоднородный слой достигает максимальной толщины и минимальной температуры. происходит При ЭТОМ формирование характеристик холодного промежуточного слоя, который в теплые сезоны отделяется от ВКС сезонным термоклином. Зимняя конвекция обеспечивает поступление растворенного кислорода к верхней границе основного пикноклина и далее в более глубокие слои вод моря благодаря турбулентному обмену, который ослабевает с глубиной из-за плотностной стратификации [Пиотух и др., 2011].

Обновление вод ХПС происходит в зимний период, когда наблюдается понижение температуры воздуха и температуры поверхности моря. Но само по себе понижение поверхностной температуры не может привести к увеличению плотности вод настолько, чтобы они опустились на глубину залегания ядра ХПС ($\sigma_t \approx 14,5-14,6$ кг/м³). При интенсивной зимней конвекции происходит усиленный вертикальный обмен с высокосолеными водами галоклина и соленость поверхностных вод может повышаться до 18,7‰. В этом случае понижение температуры до 4,5–5°С приводит к повышению плотности до 14,8 кг/м³, что обеспечивает опускание вод до глубины залегания ХПС [Иванов и Белокопытов, 2011].
Основными районами обновления вод ХПС являются центры восточного и западного циклонических круговоротов, а также внешняя часть северо-западного шельфа. Как правило, интенсивность обновления вод несколько выше в западном циклоническом круговороте. Дальнейшую сезонную эволюцию ядра ХПС можно охарактеризовать как медленное циклоническое движение вдоль материкового склона [Белокопытов, 2017].

Межгодовую изменчивость ХПС можно оценивать не только по данным гидрологических съемок, но и по значениям поверхностной температуры воды в зимний период. В работе [Пиотух и др., 2011] показано, что существует статистически значимая положительная корреляция между температурой поверхности моря в зимний период и температурой в ХПС, равная 0,81, которая сохраняется в течение двух последующих лет. Поскольку в Мировом океане наблюдается тенденция увеличения поверхностной температуры [Шерстюков и Переведенцев, 2020; IPCC, 2014], то и в холодном промежуточном слое температура воды должна возрастать.

В работах [Титов, 2003а; Титов, 2003b; Полонский и др., 20134; Miladinova et al., 2017; Akpinar et al., 2017; Белокопытов, 2017] были проанализированы многолетние изменения характеристик холодного промежуточного слоя. На основании главных выводов указанных работ можно выделить три периода, отличающихся основными трендами изменения температуры холодного промежуточного слоя (Рисунок 1.8). Первый период (1960–1970-е гг.) характеризуется как теплый период. Температура холодного промежуточного слоя была относительно высокой 7,5–8°С. Второй период (1980-е гг. – середина 1990-х гг.) характеризуется как холодный период. Для температуры холодного промежуточного слоя характерено существенное снижение, в результате чего она достигает минимальных значений 6,5–7°С. Кроме того, в этот период происходит увеличение объема холодного промежуточного слоя, а также подъем его ядра к поверхности. Третий период (1995–2015 гг.) характеризуется как теплый период. Температура холодного промежуточного слоя характеризуется значимым положительным трендом.

Он занимает самое высокое положение по сравнению с предыдущими периодами.

В работе [Белокопытов, 2017] представлены оценки обновления вод XПС, которые были получены на основе значений разницы температуры воды в ядре XПС между текущим и предыдущим годами (ΔT_{xnc}). Для градаций степени обновления XПС принимались следующие критерии ΔT_{xnc} : «норма» – в пределах ±0,25 СКО, «слабое» – от +0,25 до +0,75 СКО, «очень слабое» – в случаях >=0,75 СКО. Аналогичным образом определялись градации «сильное» и «очень сильное обновление» (Рисунок 1.9).



Рисунок 1.8 – Температура в ядре ХПС по первичным данным, осредненным за период с мая по ноябрь [Белокопытов, 2017]. Отрезками изображен разброс значений, соответствующий ±1 СКО, штриховая линия соответствует полиномиальной аппроксимации



Рисунок 1.9 – Оценки степени обновления вод ХПС на основе разницы температуры воды в ядре ХПС между текущим и предыдущим годами [Белокопытов, 2017]

На протяжении последних 100 лет происходило чередование периодов вентиляции верхнего слоя моря с различной интенсивностью: в 1920–1930 гг. наблюдалось сильное обновление вод ХПС; во второй половине 1930-х гг. – нормальное обновление; в 1950-е гг. – выше климатической нормы; в 1960-1970 гг. – слабое обновление; в 1985–1995 гг. – сильное обновление; после 1995 г. – слабое обновление. Интенсивность обновления вод ХПС в современный период в целом ниже климатической нормы, исключение составили 2006, 2012 и 2017 гг., когда усиливались процессы зимнего перемешивания Гитов, 2003b; Белокопытов, 2010; конвективного Белокопытов, 2017; Capet et al., 2020]. Однако, как показано в работе [Белокопытов, 2017], единичный холодный зимний сезон на фоне общего теплого периода приводит к слабой вентиляции ХПС. Для интенсивной вентиляции ХПС необходимо 2–3-х кратная последовательность холодных зимних сезонов.

Анализ смены режимов термохалинной структуры и интенсивности вентиляции верхнего слоя вод Черного моря показывает, что текущие условия ограниченной вентиляции за последние 100 лет не наблюдались.

1.2.4 Гидрохимическая структура

Постоянная термохалинная стратифицированность вод Черного моря и присутствие в гидрологической структуре постоянного пикноклина обусловливает особенности вертикального распределения гидрохимических параметров. Основной пикноклин является постоянным элементом гидрологической структуры вод моря. Характеристики его вертикальной структуры изменяются слабо на межгодовом масштабе и определяются интенсивностью обменных процессов, а также соотношением составляющих бюджета пресных вод в верхнем слое и интенсивностью и характером поступления мраморноморских вод в нижний слой [Коновалов и Еремеев, 2012].

Высокие градиенты плотности в основном пикноклине существенно ограничивают интенсивность вертикального обмена, а значит и потока растворенного кислорода в глубинные слои вод. В тоже время наличие пикноклина сказывается в меньшей степени на скорости оседания, а значит и потоке взвешенного органического вещества. Как результат, кислород исчезает на той глубине, где его потребление в различных окислительновосстановительных процессах превышает поступление.

Начиная с работ [Виноградов и Налбандов, 1990; Codispoti et al., 1991], вертикальное распределение гидрохимических параметров стали анализировать преимущественно с привязкой к шкале условной плотности [Еремеев и др., 1996; Konovalov et al., 1997; Konovalov and Murray, 2001]. Распределение этих параметров относительно условной плотности характеризуется одинаковым вертикальным масштабом, т.е. основные особенности вертикального распределения гидрохимических характеристик проявляются при прочих равных условиях в достаточно узких интервалах изменения условной плотности [Система Черного моря, 2018].

В вертикальном распределении кислорода (Рисунок 1.10) можно выделить поверхностный слой с концентрациями, близкими к величинам его растворимости (90–110% насыщения). Распределение кислорода в этом слое в значительной степени зависит от протекания процессов фотосинтеза, дыхания организмов, окисления органического вещества, а также интенсивности прогрева и охлаждения вод и скорости обмена с атмосферой и соседними слоями. Толщина насыщенного кислородом слоя вод зависит от того, насколько холодной была предшествующая зима и, соответственно, насколько глубокие воды были слои вовлечены В процесс конвективного Глубина распространения этого слоя, вентилирования. как правило, соответствует величине условной плотности $\sigma_t = 14,4-14,6$ кг/м³, т.е. положению минимальных значений температуры XIIC [Konovalov et al., 1997; Еремеев и Коновалов, 2006; Система Черного моря, 2018].

Существует два основных процесса, которые могут приводить к уменьшению концентраций кислорода: окисление взвешенного органического вещества, продуцируемого в процессе цветения фитопланктона и оседающего в более глубокие слои вод, и диффузия кислорода в результате возникающего перенасыщения в процессе весенне-летнего прогрева вод [Коновалов, 2001; Еремеев и Коновалов, 2006].



Рисунок 1.10 – Вертикальное распределение температуры, кислорода, сероводорода, нитратов в водах Черного моря в шкале условной плотности [Система Черного моря, 2018]

Ниже вентилируемого слоя располагается слой оксиклина (Рисунок 1.10), где концентрация кислорода уменьшается от ~250–350 до ~10–20 мкмоль/л. Нижней границе оксиклина соответствует величина условной плотности $\sigma_t = 15,2-16,0$ кг/м³, которая подвержена пространственновременным изменениям [Konovalov et al., 1997; Еремеев и Коновалов, 2006; Коновалов и Еремеев, 2012; Система Черного моря, 2018]. Содержание кислорода в слое оксиклина зависит от соотношения потока кислорода из ХПС и скорости потребления кислорода на окисление оседающего органического вещества.

Глубже оксиклина (Рисунок 1.10) расположен слой малых значений и низких величин вертикального градиента концентрации кислорода, где его содержание менее 10 мкмоль/л и, как правило, варьирует в диапазоне 3–5 мкмоль/л. Этот слой вод называется «субкислородным» слоем [Konovalov et al., 1997; Еремеев и Коновалов, 2006; Система Черного моря, 2018].

Нижней границе субкислородной зоны соответствует начало анаэробной зоны (Рисунок 1.1.), где кислород полностью отсутствует, а сероводород присутствует в концентрациях более 3 мкмоль/л. Вертикальное распределение сероводорода (Рисунок 1.11) характеризуется наличием линейного участка до глубин 500–800 м, многократным уменьшением вертикального градиента его концентрации в слое 800–1200 м, слабым увеличением концентрации сероводорода с глубиной в слое 1200–1700 м, скачком концентрации в слое 1700–1750 м и относительно однородным распределением сероводорода внутри придонного слоя глубже 1750 м [Неретин и Волков, 1995].

Согласно экспедиционным и литературным данным граница появления сероводородной зоны в среднем соответствует глубине залегания изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,18$ кг/м³ [Безбородов, 1990; Еремеева и др., 1995].



Рисунок 1.11 – Вертикальное распределение сероводорода в водах Черного моря в шкале глубин (верхняя линия) и условной плотности (нижняя линия) [Кондратьев и Видничук, 2018]

Высокие градиенты плотности в слое основного пикноклина оказывают влияние также и на скорость оседания органического вещества. Взвешенное органическое вещество (ВОВ) продуцируется в эвфотическом слое, его основная часть (75–95%) окисляется в аэробной зоне Черного моря [Юнев и др., 2019]. Экспортная продукция ВОВ служит источником органического углерода, биогенных элементов и энергии для биогеохимических процессов. Окисление органического вещества в аэробной зоне приводит к потреблению кислорода и производству нитратов. Сероводород и аммоний, которые поддерживают хемосинтез, являются результатом разложения органического вещества в бескислородных условиях. Таким образом, органическое вещество является наиболее важным веществом, которое приводит в движение биогеохимические процессы в кислородной/бескислородной толще воды Черного моря [Konovalov et al., 2006].

В глубоководной части моря основными источниками поступления минеральных соединений азота в верхние слои вод являются регенерация биогенных веществ в водной толще, а также их поступление из зоны основного пикноклина в процессе вертикального водообмена [Еремеев и др., 1996; Кривенко и Пархоменко, 2014].

определяет уровень первичной продукции Азот И биомассу фитопланктона в фотическом слое вод моря в летний период, когда поступление неорганических форм биогенных элементов из более глубоких слоев вод существенно ограничено наличием сезонного термоклина. С другой стороны, первично-продукционные процессы определяют скорость образования и поток взвешенного вещества, который в свою очередь определяет потребление кислорода и продукцию нитратов в аэробной зоне моря (Уравнения 1.1 и 1.2), потребление нитратов в субкислородной зоне (Уравнение 1.3) и продукцию сероводорода в анаэробной зоне (Уравнение 1.4) [Коновалов, 2001]:

$$C_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 106O_2 = 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4$$
(1.1)

$$16NH_3 + 32O_2 = 16NO_3 + 16H_2O + 16H^+$$
(1.2)

$$C_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 84.8HNO_3 =$$

= 106CO₂ + 42.4N₂ + 148.2H₂O + 16NH₃ + H₃PO₄ (1.3)

$$C_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53SO_4^{2-} = 106CO_2 + 53S^{2-} + 16NH_3 + H_3PO_4$$
(1.4)

Нитраты являются конечным продуктом окисления органического азота в аэробной зоне. Для вертикального распределения нитратов характерно

увеличение их содержания под слоем сезонного термоклина (Рисунок 1.10) [Скопинцев, 1975], и снижение концентрации в субкислородной зоне благодаря процессам денитрификации. Концентрации нитратов начинают увеличиваться ниже изопикнической поверхности $\sigma_t = 14,2-14,5$ кг/м³ и достигают пиковых значений до 9–10 мкмоль/л на глубине $\sigma_t \sim 15,4-15,8$ кг/м³ [Tugrul et al., 1992; Konovalov et al., 1997]. В результате процесса окисления органичесого вещества с образованием окисленных форм азота происходит расходование кислорода. В нормальных условиях, когда система находится в равновесии, эти процессы определяются соотношением Редфилда [Millero, 2013] в соответствии с Уравнением (1.1). При изменении условий, орпеделяющих процессы поступления или расходования кислорода, система может выходить из равновесия, что может приводить к изменениям в гидрохимической структуре моря на разных временных масштабах.

Изучению многолетних изменений концентрации кислорода и биогенных элементов, а также изменений продуктивности в Черном море посвящены такие работы, как [Murray et al., 1989; Konovalov and Murray, 2001; Yunev et al., 2002; Yunev et al., 2005; Oguz and Gilbert, 2007; Mikaelyan et al., 2013; Tugrul et al., 2014; Capet et al., 2016; Юнев и др., 2019]. Было показано, что, начиная с 1980-х гг., концентрации кислорода стали сокращаться на различных изопикнических поверхностях (Рисунок 1.12). Сокращение концентрации кислорода связывали с увеличением потока органического вещества в результате интенсификации хозяйственной деятельности человека, что привело к увеличению трофического уровня черноморского бассейна.



Рисунок 1.12 – Многолетние изменения концентрации кислорода, насыщения кислородом и температуры на различных изопикнических поверхностях [Konovalov and Murray, 2001]

По данным [Юнев, 2011; Мікаеlyan et al., 2013; Юнев и др., 2019] период с середины 1980-х до середины 1990-х гг. назван периодом активной эвтрофикации Черного моря. В этот период происходила интенсификация продукционных процессов фитопланктона, вызванная увеличившимся потоком биогенных элементов с речным стоком. Величина годовой первичной продукции в период до начала эвтрофикации составляла в среднем 63 ± 18 г С/м² год, а в период активной эвтрофикации возросла до 135 ± 30 г С/м² год. Увеличение потока органического вещества в слой основного пикноклина привело к увеличению концентрации нитратов (Рисунок 1.13) с 2 мкмоль/л в период до начала эвтрофикации до 9–12 мкмоль/л в период эвтрофикации [Konovalov and Murray, 2001], что свидетельствует о расходовании кислорода на окисление органического вещества в соответствии с Уравнениями (1.1) и (1.2) (Рисунок 1.14).



Рисунок 1.13 – Межгодовые изменения концентрации нитратов [Konovalov and Murray, 2001]



Рисунок 1.14 – Зависимость концентрации кислорода от концентрации нитратов [Konovalov and Murray, 2001]

Главным выводом этих работ явилось утверждение, что основными процессами, определяющими многолетние изменения в распределении кислорода, были химико-биологические процессы расходования кислорода в результате эвтрофирования Черного моря, а физические процессы вентилирования водной толщи не могли компенсировать увеличившуюся скорость расходования кислорода. Однако эти работы охватывали период до начала существенных климатических изменений (потепления вод) в Черном море. Таким образом, процессы потребления кислорода были рассмотрены достаточно подробно, тогда как влияние климатических изменений на физический поток кислорода подробного рассмотрения не получило.

Выводы к разделу 1

Проведенный обзор литературных данных позволил сделать выводы, что кислород является одним из важнейших компонентов гидрохимического состава морской воды. В настоящее время существует глобальная проблема деоксигенации Мирового океана, обусловленная изменениями климата. Наиболее остро эта проблема проявляется в прибрежных районах, где кроме климатических изменений имеет место также интенсивная антропогенная нагрузка.

Все процессы, определяющие баланс кислорода в морской воде, можно разделить на две группы – обогащающие и обедняющие воду кислородом. При постоянном совместном действии процессов, препятствующих водообмену, и интенсивном поступлении органического вещества могут возникнуть явления гипоксии (концентрация кислорода менее 63 мкмоль/л) и аноксии (полное отсутствие кислорода). В Мировом океане существуют районы, где явления гипоксии/аноксии носят эпизодический характер, но есть и такие, где это явление присутствует постоянно. Одним из таких регионов является Черное море. Основными факторами, определяющими особенности распределения гидрохимических параметров в водах Черного моря, являются:

 – наличие в его водах слоя основного пикноклина, высокие градиенты плотности в котором существенно ограничивает вертикальный обмен между слоями вод;

изменение потока оседающего органического вещества, что обуславливает расходование кислорода и накопление окисленных форм азота в глубинных слоях вод;

– интенсивность вентиляции ХПС, воды которого являются источником кислорода для более глубинных слоев вод.

До настоящего времени считалось, что межгодовые изменения в распределении кислорода в водах Черного моря определяются преимущественно изменениями в потоке органического вещества, в первую очередь в результате изменения уровня эвтрофирования вод моря. Однако анализ результатов проведенных исследований показал, что они охватывали период до начала потепления вод в Черном море. Таким образом, процессы потребления кислорода были рассмотрены достаточно подробно, тогда как влияние климатических изменений на физический поток кислорода изучено недостаточно.

В настоящей работе предстоит оценить и сравнить межгодовую изменчивость концентрации кислорода под влиянием физических и химикобиологических процессов на различных этапах эволюции экосистемы Черного моря.

Основные результаты первого раздела опубликованы в работах [Кондратьев и Видничук, 2018; Кондратьев и Видничук, 2020а; Кондратьев и Видничук, 2020b; Система Черного моря, 2018], в тезисах и материалах конференций [Коновалов и др., 2018; Видничук и Коновалов, 2018b; Кондратьев и Видничук, 2019; Кондратьев и Видничук, 2020].

РАЗДЕЛ 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе представлены методы определения гидрохимических параметров, используемых в работе, приведены особенности изопикнического метода анализа, описываются данные, на которых основаны все полученные результаты, приводится описание методики расчета вертикальных потоков и скорости потребления/продукции кислорода с использованием профилей вертикальной скорости и коэффициента турбулентной диффузии, а также описание методики расчета величины первичной продукции.

2.1 Методы определения гидрохимических параметров

Содержание растворенного кислорода в морской воде определялось по методу объемного титрования Винклера в модификации Карпентера [Carpenter, 1965b; Carpenter, 1966]. Суть метода заключается в проведении серии химических реакций, превращающих растворенный кислород в эквивалентное йода, который впоследствии химически количество оттитровывается раствором тиосульфата натрия. В результате получаются значения объемной концентрации растворенного кислорода (мл/л). Чтобы исключить ошибки вследствие загрязнения проб атмосферным кислородом, пробы из слоя воды с низким содержанием кислорода отбирались в высушенные продутые аргоном склянки с узким горлом. Методика позволяет получить результаты с точностью ±0,01 мл/л [Carpenter, 1965а]. Для пересчета величин концентрации кислорода, выраженные в мл/л, в используемые в данной работе мкмоль/л, использовали следующее соотношение 1 мл/л = 44,66 мкмоль/л.

Степень насыщения кислородом (%) рассчитывалась по формуле Вейса [Weiss, 1970]:

$$\ln C = A_1 + A_2 (100/T) + A_3 \ln (T/100) + A_4 (T/100) + + S [B_1 + B_2 (T/100) + B_3 (T/100)^2], \qquad (2.1)$$

где *С* – растворимость кислорода при общем давлении в 1 атм с учетом давления насыщенного водяного пара, мл/л;

 $A_{(1, 2, 3, 4)}$ и $B_{(1, 2, 3)}$ – безразмерные константы ($A_1 = -173,4292; A_2 = 249,6339;$ $A_3 = 143,3483; A_4 = -21,8492; B_1 = -0,033096; B_2 = 0,014259; B_3 = -0,0017);$

T – абсолютная температура, К;

S – соленость, численно равная кг/м³.

Содержание сероводорода определяли йодометрическим методом, согласно методике [Методы..., 1978]. Сероводород в морской воде присутствует в виде растворенной и слабо диссоциированной сероводородной кислоты H₂S, а также в виде гидросульфидных HS⁻ и сульфидных S²⁻ ионов.

Метод основан на окислении сероводорода в кислой среде йодом, взятом в избыточном количестве. Количество йода, израсходованного на окисление сероводорода, определяют по разности путем обратного титрования оставшегося йода раствором тиосульфата натрия. Чтобы исключить ошибки, связанные с окислением йодидов атмосферным кислородом, за 15 минут до отбора проб мерные колбы продували аргоном. Для определения соотношения между растворами йода и тиосульфата натрия использовали пробы морской воды, взятые непосредственно над верхней границей сероводородной зоны на глубине изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,8$ кг/м³, где сероводород отсутствует, а содержание кислорода минимально. Погрешность определения сероводорода оценивается в ± 3 мкмоль/л.

Пробы на биогенные элементы в форме нитратов, нитритов, аммонийного азота, фосфатов и силикатов сразу после отбора отфильтровывались на мембранных фильтрах из нитрата целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм. Нитраты определяли методом, основанным на восстановлении нитратов до нитритов металлическим кадмием в спиральном кадмиевом редукторе и последующем определении: 1) нитритов без редуктора в одном из каналов автоанализатора биогенных элементов AAIIBRAUN-LUEBBE;

 суммы нитратов и нитритов в другом канале прибора в соответствии с методиками [Gardner et al., 1976; Determination..., 1994; Руководство...,
2003]. Концентрация нитритов в диапазоне 0,0–1,0 мкмоль/л определяется с точностью около 1%, а концентрация нитратов – с точностью около 10%.

2.2 Особенности изопикнического метода анализа

Вертикальная структура гидрологических параметров Черного моря определяется особенностями вертикальной стратификации вод и влиянием крупномасштабной схемой циркуляции вод. Для Черного моря характерна циклоническая циркуляция с двумя крупными круговоротами – восточным и западным, а также наличие квазистационарных антициклонических вихрей в прибрежной зоне, таких как Батумский, Севастопольский, Кавказский, Сакарья, Синопский и др. [Иванов и Белокопытов, 2011; Oguz et al., 1992].

Такой схеме циркуляции вод соответствует куполообразное распределение изоповерхностей с подъемом в центрах циклонических круговоротов и заглублением на их периферии. Обратная картина наблюдается в антициклонических вихрях – заглубление изоповерхностей в центрах и подъем на периферии.

Вертикальная стратификация вод в значительной степени влияет на потоки растворенных веществ, на скорости оседания взвешенных веществ, а также на скорости биогеохимических процессов и формирование вертикальной гидрохимической структуры, которая существенным образом зависит не столько от глубины, сколько от характеристик вертикальной стратификации.

В работах [Безбородов и Еремеев, 1993; Saydam et al., 1993] показано, что разница в расположении изопикнических поверхностей может достигать 50 м, занимая наименее глубокое положение в центрах циклонических круговоротов и заглубляясь по мере приближения к берегу, а также в центрах антициклонических вихрей. Кроме того, глубина расположения пикноклина, определяющего распределение гидрохимических параметров, может изменяться в зависимости от сезона [Tugrul et al., 1992]. Поэтому анализ гидрохимической структуры вод Черного моря с привязкой к шкале глубин существенно усложняет анализ происходящих изменений, поскольку данные, полученные в разных районах моря и в разные гидрологические сезоны, являются результатом как физических, так и биогеохимических процессов.

В работах [Безбородов, 1990; Виноградов и Налбандов, 1990; Saydam et al., 1993; Еремеев и др., 1996; Konovalov and Murray, 2001; Якушев и др., 2002; Сапожников и Сапожников, 2002] показано, что вертикальное распределение гидрохимических параметров относительно условной плотности в водах Черного моря идентично для всей глубоководной части. Экстремумы в распределении гидрохимических параметров всегда соответствуют одним и изопикническим поверхностям. Поэтому при исследовании тем же гидрохимической структуры вод Черного моря в настоящее время используют шкалу условной плотности. Такой подход дает возможность исключить влияние гидродинамических процессов на особенности пространственной изменчивости плотностной стратификации вод И целенаправленно биогеохимических и анализировать роль геохимических процессов, участвующих в формировании вертикальной структуры гидрохимических полей [Еремеев и др., 1996]. Кроме того, что особенно важно для географических исследований, использование шкалы условной плотности позволяет в значительной мере решить проблему пространственно-временной неоднородности массивов экспедиционных данных. В работе [Ivanov et al., 1998] было показано, что использование шкалы условной плотности при анализе массивов экспедиционных данных с различным пространственным разрешением позволяет получить оценки анализируемых характеристик с минимальной погрешностью при условии соотношения количества

океанографических станций в области циклонических круговоротов и антициклонических вихрей в соотношении 2:1.

Нами было произведено сравнение средних вертикальных профилей концентрации кислорода, построенных в шкале условной плотности, на примере одной экспедиции (Рисунок 2.1, а). Сначала был построен средний вертикальный профиль концентрации кислорода для всех данных экспедиции (Рисунок 2.1 черные символы), затем была сделана выборка станций (Рисунок 2.1 красные символы) и также был построен средний вертикальный профиль концентрации кислорон средний вертикальный профиль (Рисунок 2.1 красные символы) и также был построен средний вертикальный профиль концентрации кослорода в шкале условной плотности. На Рисунок 2.1, б видно, что средние профили для всей экспедиции и для выборки станций практически совпадают. Поэтому использование данных, покрывающих лишь часть акватории Черного моря, дает возможность говорить об изменениях, происходящих по всей акватории.

Таким образом, использование шкалы условной плотности позволяет получать достоверные оценки изменений в гидрохимической структуре на различных масштабах времени в море в целом и в отдельных районах с различным гидродинамическим режимом.

2.3 Данные, используемые в работе

В работе были использованы данные за период с 1980 по 2019 гг. Перечень экспедиций и количество данных по используемым гидрохимическим показателям представлены в Таблице 2.1. Кроме современных натурных данных, полученных в научно-исследовательских экспедициях Морского гидрофизического института (МГИ) РАН в 2016–2019 гг. в глубоководной части Черного моря в пределах экономической зоны России, в работе также использовались архивные данные за 1980–2015 гг., полученные в Банке океанографических данных МГИ [Халиулин и др., 2016].



Рисунок 2.1 – Карта станций для экспедиции 1985 г. (а) и вертикальное распределение кислорода для этой же экспедиции (б)

Таблица 2.1 – Перечень экспедиций и данных по гидрохимическим показателям с 1980 по 2019 гг.

No									
п/п	T, S	O_2	H_2S	NO ₃	Период	Судно, рейс			
1	622	382	364	333	Март-апрель 1969	ATLANTIS			
2	215	249			Февраль-март 1980	GROT 1980			
3	148	165			Май 1980	BOLD 8005			
4	191	197			Май 1980	K.RAB 8005			
5	201	206			Август 1980	FIOLE 8008			
6	300	301			Август-сентябрь 1980	CARS 100			
7	1169	1341	410		Октябрь-декабрь 1980	GAK 1131			
8	821	853			Ноябрь 1980	AV 21_1			
9	248	268			Ноябрь-декабрь 1980	BOLD 8011			
10	239	258			Февраль-март 1981	BOLD 8102			
11	907	954	70		Февраль-апрель 1981	GAK 1142			
12	438	491			Апрель 1981	GELEZ 8104			
13	170	176			Май 1981	GELEZ 8105			
14	901	1023			Июль-август 1981	GAK 1288			
15	269	286			Август 1981	MARL 8108			
16	954	1042			Сентябрь-октябрь 1981	GAK 1158			
17	262	286			Ноябрь-декабрь 1981	G.KER 8111			
18	242	263			Февраль-март 1982	G.KER 8202			
19	274	340			Март-апрель 1982	AYT 3_1			
20	537	599			Март-апрель 1982	GAK 1192			
21	204	214			Май-июнь 1982	PSKVK 8205			
22	1394	1651	308		Июнь-август 1982	GAK 1207			
23	362	442			Июнь-август 1982	MOH 8207			
24	592	655	173		Октябрь-ноябрь 1982	GAK 1212			
25	263	285			Ноябрь-декабрь 1982	KARA 8211			
26	221	209			Январь 1983	EMODNET 14365			
27	330	349			Февраль-март 1983	BOLD 8302			
28	1738	1905	411		Апрель-июнь 1983	GAK 1254			
29	130	149			Май 1983	MIKMAK 114			
30	446	445	224		Май-июнь 1983	AV 27_1			
31	272	276			Май-июнь 1983	CHERN 8305			
32	546	572			Июль 1983	SKIF 8306			
33	301	341	128		Июль 1983	GAK 1409			
34	549	589			Август 1983	SKIF 8308			
35	318	337			Ноябрь-декабрь 1983	GELEZ 8311			
36	189	217			Январь 1984	GELEZ 8401			
37	275	318			Февраль 1984	BOLD 8402			
38	285	102		106	Апрель-май 1984	EMODNET 15354			

Таблица 2.1 (продолжение) – Перечень экспедиций и данных по гидрохимическим показателям с 1980 по 2019 гг.

N⁰							
п/п	T , S	O_2	H_2S	NO_3	Период	Судно, рейс	
39	540	561			Апрель-май 1984	GELEZ 8404	
40	566	566		343	Апрель-май 1984	VIT 6	
41	207	209			Май-июнь 1984	CHERN 8405	
42	273	288	184		Июнь 1984	AV 29_1	
43	205	227	113		Июль 1984	GAK 1280	
44	581	381			Август-сентябрь 1984	EMODNET UBKB8408	
45	445	452	255		Октябрь-ноябрь 1984	ML 43_2	
46	354	391	154		Январь-февраль 1985	GAK 1559	
47	512	549			Февраль-март 1985	GAK 1560	
48	570	635	39		Февраль-март 1985	GELEZ 8502	
49	542	548			Май-июнь 1985	GELEZ 8505	
50	322	348			Май-июнь 1985	PSKVK 8505	
51	361	384			Июнь 1985	BUG 39	
52	276	280	179		Июнь 1985	ML 44_1	
53	553	587	335		Июнь-июль 1985	ML 44_2	
54	738	421			Июль-август 1985	EMODNET UDUG8507	
55	173	196			Июль-август 1985	GELEZ 1985	
56	169	153	70		Октябрь 1985	ML 44_4	
57	448	488	177		Октябрь-ноябрь 1985	GAK 1562	
58	138	143	22		Ноябрь 1985	GAK 1330	
59	318	344			Ноябрь-декабрь 1985	BOLD 8511	
60	355	389	157		Февраль 1986	GAK 1563	
61	589	516			Февраль-март 1986	ELSK 8602	
62	795	812			Март-апрель 1986	ARIEL 8603	
63	373	400			Май 1986	BOLD 8605	
64	344	372			Май-июнь 1986	KUM 8605	
65	376	732	408		Июнь-июль 1986	AV 34_1	
66	714	702			Июль-август 1986	K.KOMS 8607	
67	152	164	54	45	Август 1986	GAK 1361	
68	642	686			Ноябрь-декабрь 1986	K.KOMS 8611	
69	348	608	355		Ноябрь-декабрь 1986	PK 14_2	
70	878	862			Февраль-март 1987	K.KOMS 8702	
71	514	518			Май-июнь 1987	KOSA 8705	
72	294	312			Май-июнь 1987	POTOK 8705	
73	132	140	69		Июнь 1987	MUS 1418	
74	690	710			Июль-август 1987	POTOK 8707	
75	776	857			Сентябрь-октябрь 1987	PAVL 8709	
76	266	285	120		Ноябрь 1987	GAK 1432	

Таблица 2.1 (продолжение) – Перечень экспедиций и данных по гидрохимическим показателям с 1980 по 2019 гг.

N⁰								
п/п	T , S	O_2	H_2S	NO_3	Период	Судно, рейс		
77	740	762			Ноябрь-декабрь 1987	PAVL 8711		
78	300	311			Февраль-март 1988	VOLK 8802		
79	1297	1275	867		Март 1988	ML 49_1		
80	269	636	377		Апрель 1988	AV 37_1		
81	722	778			Апрель 1988	STEF 8804		
82	886	1035	465	144	Апрель-май 1988	PK 18		
83	425	462			Май 1988	STEF 8805		
84	328	359	187		Май 1988	GAK 1456		
85	259	274			Май-июнь 1988	POTOK 8805		
86	830	856			Июль-август 1988	POTOK 8807		
87	1747	1704	249	619	Август-сентябрь 1988	BIL 1988		
88	152	161	73		Ноябрь 1988	KREN 1447		
89	687	687	101	27	Ноябрь 1988-март 1989	PK 20		
90	631	669			Февраль-март 1989	K.KOMS 8902		
91	2088	2080	911		Апрель-май 1989	PK 21		
92	296	314			Май-июнь 1989	PAVL 8905		
93	484	495			Май-июнь 1989	K.KOMS 8905		
94	402	471			Июнь-июль 1989 PAVL 8906			
95	480	471	257		Июнь-июль 1989	PK 22_2		
96	995	1061			Июль-сентябрь 1989	DM 1535		
97	591	608			Июль-август 1989	PATR 8907		
98	451	507			Июль-август 1989	PAVL 8907		
99	492	522	137	23	Сентябрь-октябрь 1989	PAR 2		
100	734	762			Ноябрь-декабрь 1989	K.KOMS 8911		
101	2047	1799	302		Ноябрь-декабрь 1989	PAR 3		
102	643	682	178	24	Декабрь 1989	GAK 35a		
103	362	384			Февраль-март 1990	MERAC 9002		
104	952	1009	227	643	Февраль-апрель 1990	BIL 1990		
105	177	193			Май-июнь 1990	SMENA 9005		
106	187	190			Май-июнь 1990	MOH 9005		
107	506	520	243		Июнь 1990 МL 53			
108	316	322			Июль-август 1990 К.GALL 9007			
109	3107	1510	1521	291	Сентябрь-октябрь 1990	ML 53_A		
110	512	543	163	36	Декабрь 1990	GAK 38A		
111	286	318			Февраль-март 1991	PSKVK 9102		
112	341	381			Апрель-май 1991	PSKVK 9104		
113	397	445			Май-июнь 1991	PSKVK 9105		
114	237	241	75		Июль-август 1991	PK 27_3		

Таблица 2.1 (продолжение) – Перечень экспедиций и данных по гидрохимическим показателям с 1980 по 2019 гг.

№						
п/п	T, S	O2	H2S	NO3	Период	Судно, рейс
115	641	675	167	26	Сентябрь 1991	GAK 38B
116	1041	926	452	206	Сентябрь 1991	PK 28
117	705	35	604	79	Ноябрь-декабрь 1991	ML 54
118	285	213			Май-июнь 1992	EMODNET UYNQ9205
119	1468	1643			Июль 1992	PK 29
120	342	294			Июль-август 1992	EMODNET UTTX9207
121	188	200	26	107	Сентябрь-октябрь 1992	VIT 26
122	2052	2112	365	843	Апрель 1993	PK 30
123	259	266	26	70	Ноябрь 1993	PK 31
124	1075	937	360	600	Декабрь 1994	PK 32
125	1185	1135	191	946	Март-апрель 1995	PK 33
126	1792	691		129	Февраль-март 1996	EMODNET 10094
127	1360	419		112	Сентябрь 1996	EMODNET 10095
128	589	487	276		Март 2001	KNORR 2001
129	493	247	349		Апрель-май 2003	KNORR 172-08
130	401	331	151	295	Май 2004	AKADEMIK
131	247	187	136		Март 2005	ENDEAVOR 403
132	149	134	43		Июль 2007	EKSPERIMENT 0707
133	265	198	97	102	Апрель-май 2009	SAPFIR 0509
134	307	276	62	150	Октябрь 2010	PV 67
135	316	227	148	98	Август 2011	PV 69
136	269	226	129	199	Сентябрь 2013	PV 76
137	702	472	419		Ноябрь 2013	Maria S Merian
138	221	142	161	98	Ноябрь 2015	PV 81
139	715	527	335	417	Июль 2016	PV 87
140	497	415	267	290	Октябрь 2016	PV 89
141	296	219	140	185	Ноябрь 2016	PV 91
142	519	415	289	311	Апрель-май 2017	PV 94
143	673	486	396	351	Июнь 2017	PV 95
144	370	306	185	209	Ноябрь 2017	PV 98
145	528	421	326	327	Деабрь 2017	PV 101
146	644	532	278	428	Июнь 2018	PV 102
147	398	359	134	315	Август-сентябрь 2018	PV 103
148	388	333	185	270	Ноябрь-декабрь 2018	PV 105
149	285	284	72		Апрель-май 2019	PV 106
150	483	452	147	364	Июль-август 2019	PV 108
151	400	336	192		Октябрь 2019	PV 110

Для анализа была выбрана 151 экспедиция, сетка станций которых располагалась в глубоководной части Черного моря. Из рассматриваемых экспедиций концентрации окисленных форм азота определялись только в 39, а концентрации сероводорода – в 73 экспедициях.

Для анализа были отобраны станции глубоководной части Черного моря (с глубинами более 200 м). Расположение океанографических станций, на которых выполнялись анализы на определение концентрации кислорода, нитратов и сероводорода представлено на Рисунке 2.2, количество измерений растворенного кислорода за исследованный период – на Рисунке 2.3.

Исходное количество океанографических станций, на которых были получены данные, существенно превышало то, которое представлено на Рисунке 2.2, поскольку положение многих станций различных по времени экспедиций совпадало. При анализе качества данных были выполнены: приведение инвентаризация всех имеющихся данных, данных ЛЛЯ индивидуальных гидрологических и гидрохимических показателей к единому формату, создание объединенных массивов данных, а также комплексная оценка качества и точности данных, основанная на совместном анализе гидрофизических и гидрохимических характеристик. При оценке качества данных в первую очередь из массива отбрасывались те станции, координаты которых не совпадали с реальным их положением в акватории моря (например, располагались на берегу). Далее из массива исключались данные, где гидрологические параметры не соответствовали реально существующим условиям в Черном море (например, соленость или плотность, равные нулю).

Затем оценивались гидрохимические параметры и выбраковывались те данные, для которых были обнаружены случайные ошибки и отклонения от среднего превышали 3σ, и оставлялись те данные, уровень качества которых, определенный методом экспертных оценок, не вызывал сомнения в их корректности.



Рисунок 2.2 – Схема расположения океанографических станций, на которых выполнялись определения растворенного кислорода (а), нитратов (б) и сероводорода (в) за период исследований с 1980 по 2019 гг. Линией показана изобата 200 м [Масевич и Коновалов, 2022]



Рисунок 2.3 – Количество измерений растворенного кислорода в отдельные годы за период 1980–2019 гг. [Видничук и Коновалов, 2021]

Для экспедиций, где отсутствовали данные о степени насыщения вод кислородом, производился расчет этого показателя на основе имеющихся данных о концентрации кислорода (мл/л), температуры и солености в соответствии с Уравнением (2.1).

Далее для каждой экспедиции были рассчитаны средние вертикальные профили распределения гидрофизических и гидрохимических параметров температуры, солености, концентрации кислорода, степени насыщения концентрации нитратов концентрации сероводорода кислородом, И относительно шкалы условной плотности с дискретностью 0,1 кг/м³ в диапазоне условной плотности $\sigma_t = 13,0-17,3$ кг/м³. Осреднение проводилось обратных расстояний последующим методом с дополнительным сглаживанием методом низкочастотной фильтрации в программном продукте (Рисунок 2.4), который был специально разработан младшим научным сотрудником отдела океанографии группы «Банк океанографических данных ФГБУН ФИЦ МГИ» Ингеровым А.В. для расчета средних профилей гидрофизических и гидрохимических параметров.



Рисунок 2.4 – Интерфейс программы для расчета средних профилей гидрофизических и гидрохимических параметров

В результате были получены 151 средний профиль вертикального распределения температуры, солености, концентрации кислорода и степени насыщения кислородом, 73 средних профиля вертикального распределения сероводорода и 39 средних профилей вертикального распределения нитратов.

2.4 Методика расчета потоков кислорода

Для расчета вертикальных профилей коэффициентов диффузии и скорости адвекции (Рисунок 2.5) в работе использовалась 1,5-ра мерная стационарная модель вертикального обмена в Черном море [Samodurov and Ivanov, 1998; Ivanov and Samodurov, 2001; Еремеев и др., 2001], которая основана на решении обратной задачи для распределения температуры и солености (плотности) при известных источниках тепла и соли. Главной отличительной особенностью профилей коэффициентов диффузии и скорости

адвекции (Рисунок 2.5), получаемых в рамках данной модели, является то, что рассчитываемые профили потоков гидрохимических компонент согласованы и не нарушают принцип стационарности в отношении гидрологических свойств Черного моря.

Модель описывает процесс вовлечения черноморских вод в средиземноморские в верхней части основного пикноклина и процесс расслоения и вовлечения вод образовавшейся смеси в слое нижнего пикноклина и анаэробной зоне Черного моря [Еремеев и др., 2001] (Рисунок 2.5). Такая схема соответствует современным представлениям о вентиляции Черного моря смесью средиземноморских и черноморских вод, т.н. «Босфорская смесь» [Buesseler et al., 1991; Murray et al., 1991; Ivanov et al., 1998].



Рисунок 2.5 – Схема эволюции мраморноморских вод в Черном море, используемая в модели (а), вертикальные профили скорости адвекции и коэффициента турбулентной диффузии (б) [Коновалов, 2001]

Рассматривая природу потоков кислорода, рассчитываемых в настоящей работе, можно сказать, что в то время как вертикальный поток кислорода

(диффузионный и адвективный) рассчитывается на основе данных о вертикальном распределении кислорода, коэффициентов диффузии и скорости адвекции, горизонтальный поток кислорода определяется концентрацией кислорода и скоростью вовлечения вод смеси средиземноморских и черноморских вод водами основного пикноклина и анаэробной зоны моря [Еремеев и др., 2001].

Полученные средние профили вертикального распределения кислорода и профили коэффициента диффузии и скорости вертикальной адвекции (Рисунок 2.5) использовались для расчета вертикальных потоков кислорода. Расчет потоков (F) проводился по Уравнению (2.2), скорости продукции/потребления (R) рассматриваемых веществ рассчитывались по Уравнению (2.3) [Konovalov et al., 2000; Еремеев и др., 2001].

$$\mathbf{F} = -\mathbf{k}\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial z} + \mathbf{w}\mathbf{C} \tag{2.2}$$

$$R = \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(-k\frac{\partial C}{\partial z}\right) + w\frac{\partial C}{\partial z}\right) - \frac{\partial w}{\partial z} (C_{\rm b} - C), \qquad (2.3)$$

где *F* – поток вещества, моль/год;

R – скорость биогеохимического потребления/продукции вещества, моль/(м·год);

w – скорость вертикальной адвекции, м/с;

k – величина коэффициента диффузии, м²/с;

С – величина концентрации рассматриваемого вещества в окружающей воде, моль;

C_b – концентрация того же вещества в воде смеси средиземноморских и черноморских вод, моль.

В результате проведенных расчетов были получены профили потока кислорода и продукции/потребления кислорода двух типов. Для первого типа потока кислорода характерно постепенное увеличение с глубиной до максимального значения и дальнейшее его снижение. Для второго типа характерно постепенное снижение потока с глубиной без какого-либо максимума. Профили продукции/потребления кислорода также можно разделить на два типа. Для первого типа характерно наличие двух пиков – продукции и потребления. У второго типа, как правило, отсутствует максимум продукции кислорода.

Полученные данные о вертикальных потоках и скорости потребления/продукции кислорода позволили оценить их согласованность с наблюдаемой термохалинной структурой и физическими процессами вентилирования вод Черного моря.

2.5 Методика расчета первичной продукции

В работе [Финенко и др., 2005] авторами предложена методика восстановления вертикальных профилей хлорофилла и биомассы фитопланктона по концентрации хлорофилла в поверхностном слое, что дает возможность эффективно использовать данные спутниковых наблюдений для анализа изменений экологического статуса черноморской экосистемы.

Для анализа величины первичной продукции были использованы данные судовых измерений концентрации хлорофилла а в поверхностном слое за 1980–2001 гг. (Рисунок 2.6), полученные в Банке океанографических данных МГИ [Халиулин и др., 2016], а также данные о поверхностной концентрации хлорофилла а, полученные с помощью дистанционного зондирования сканерами цвета SeaWiFS и MODIS-Aqua, за 1998–2019 гг. Среднемесячные концентрации хлорофилла а в поверхностном слое моря для глубоководной части Черного моря были взяты на ресурсе Giovanni [Архив Giovanni], где были рассчитаны с помощью биогеохимической модели океана NASA (англ. NASA Ocean Biogeochemical Model, сокращенно NOBM). В результате для каждого сканера была получена таблица с данными о концентрации поверхностного хлорофилла, осредненной за каждый месяц за период 1998–2010 гг. для сканера SeaWiFS и за период 2003–2019 гг. для сканера MODIS-Aqua.

Авторами работ [Кукушкин и Пархоменко, 2018; Суетин и др., 2000; Suslin and Churilova, 2016; Кореlevich et al., 2004; Суслин и др., 2018; Копелевич и др., 2006] разработаны региональные алгоритмы расчета концентрации хлорофилла а на основе данных дистанционного зондирования сканерами цвета, применимые для Черного моря. Также показана высокая корреляция данных судовых измерений концентрации хлорофилла а и спутниковых данных в глубоководной части Черного моря. Коэффициент корреляции составил 0,94–0,96, что свидетельствует о хорошем согласии измеренной и рассчитанной концентраций хлорофилла а.



Рисунок 2.6 – Схема расположения океанографических станций, на которых выполнялись определения концентрации хлорофилла а за период исследований с 1980 по 2001 г. Линией показана изобата 200 м

Согласно литературным данным [Суетин и др., 2000; Suslin and Churilova, 2016; Kopelevich et al., 2004; Суслин и др., 2018; Копелевич и др., 2006; Финенко и др., 2014], концентрации хлорофилла а, полученные с помощью стандартного алгоритма NASA, как правило, являются завышенными в 1,7–2,1 раза. Поэтому данные о концентрации хлорофилла а,

paccчитанные на pecypce Giovanni [Архив Giovanni], были скорректированы с учетом поправочного коэффициента.

Трудоемкость в применении радиоуглеродного метода для прямых измерений величины первичной продукции, а также нерегулярность экспедиционных исследований способствуют разработке алгоритмов расчета этой величины с использованием иных наблюдаемых характеристик. Особое внимание уделяется расчетам величины первичной продукции на основе значений концентрации хлорофилла а в поверхностном слое вод. Данный показатель чаще измеряется в экспедиционных условиях и, кроме того, дает возможность привлекать большие массивы данных, полученные сканерами цвета океана, установленными на спутниках.

А.Б. Демидовым был предложен локальный алгоритм расчета величины первичной продукции в столбе воды на основе данных о концентрации хлорофилла а в поверхностном слое вод для глубоководной части Черного моря [Демидов, 2008].

Расчет величины первичной продукции производился по регрессионным уравнениям вида y = a + bx, связывающим первичную продукцию в столбе воды с концентрацией поверхностного хлорофилла (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Уравнения регрессии (y = a + bx), связывающие первичную продукцию в столбе воды ($C_{\phi c}$, мгС/м² в день) с концентрацией поверхностного хлорофилла (C_{xn} , мг/м³) по [Демидов, 2008]

Месяц	У	Х	a±S.E.	b±S.E.	Ν	r	m	F
IV, V	$lgC_{\phi c}$	lgC _{хп}	$2,614 \pm 0,025$	$0,511 \pm 0,039$	62	0,863	0,188	2,377
VI-IX	$lgC_{\phi c}$	lgC _{хп}	$2,751 \pm 0,021$	$0,498 \pm 0,029$	99	0,868	0,188	2,377
X, XI	lgC _{\$\phic\$c\$}	lgC _{хп}	$2,518 \pm 0,024$	$0,532 \pm 0,056$	46	0,818	0,162	2,109
XII-III	lgC _{\$\phic\$c\$}	lgC _{хп}	$2,581 \pm 0,013$	$0,600 \pm 0,052$	149	0,693	0,149	1,986

Примечание. S.E. – стандартная ошибка свободного члена а и коэффициента регрессии b; N – число измерений; r – коэффициент корреляции; m – ошибка регрессии; F – показатель вариабельности у при определенном x.

Полученные для приведенных в Таблице 2.2 регрессий коэффициенты корреляции (0,69–0,87) оказались достоверными при высоких уровнях

значимости (p < 0,01). Низкие значения коэффициента F (< 2,5), показывающего максимально возможное отклонение экспериментальных точек от линии регрессии, наряду с высокими коэффициентами корреляции позволяют использовать данные формулы для приблизительных расчетов первичной продукции по концентрации поверхностного хлорофилла [Демидов, 2008].

Выводы к разделу 2

Были отобраны и систематизированы архивные данные гидрофизических и гидрохимических параметров из Банка океанографических данных МГИ РАН, необходимые для исследования. Подготовлен и проанализирован массив данных за 1980–2019 гг., который содержит данные 82956 измерений температуры и солености, 79307 измерений кислорода, 18220 измерений сероводорода, 10161 измерений нитратов, полученных в ходе 151 экспедиции в глубоководной части Черного моря.

Используя литературные данные, была выбрана и применена методика расчета величины первичной продукции для глубоководной части Черного моря, расчет которой производился по регрессионным уравнениям, связывающим первичную продукцию в столбе воды с концентрацией поверхностного хлорофилла.

Собраны и проанализированы данные о концентрации хлорофилла а в поверхностном слое вод глубоководной части Черного моря, включающие как судовые измерения, так и данные о поверхностной концентрации хлорофилла а, полученные с помощью дистанционного зондирования сканерами цвета SeaWiFS и MODIS-Aqua. При этом показано, что данные судовых измерений и спутниковые данные о концентрации хлорофилла а имеют высокую корреляцию (r = 0,95), что позволяет объединить их в единый массив для расчета первичной продукции. Массив данных о концентрации хлорофилла а

включает 3701 судовое измерение, 572 значения концентрации для сканера SeaWiFS, 217 значений концентрации для сканера MODIS-Aqua.

С использованием 1,5-ра мерной стационарной модели вертикального обмена в Черном море были рассчитаны вертикальные потоки, а также скорости потребления/продукции кислорода, позволяющие оценить их согласованность с физическими процессами вентилирования вод Черного моря. Полученные профили можно разделить на два типа. Для первого типа потока кислорода характерно постепенное увеличение с глубиной до максимального значения и дальнейшее его снижение. Для второго типа характерно постепенное снижение потока с глубиной без какого-либо максимума. Профили продукции/потребления кислорода также можно разделить на два типа. Для первого типа характерно наличие двух пиков – продукции и потребления. У второго типа, как правило, отсутствует максимум продукции кислорода.

Результаты исследований, представленные во втором разделе работы, опубликованы в работах [Видничук и Коновалов, 2021; Масевич и Коновалов, 2022].

РАЗДЕЛ 3 МЕЖГОДОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ДРУГИХ ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Изучением динамики концентрации кислорода в Черном море занимаются многие исследователи разных стран уже более века. На современном этапе исследований распределения кислорода в Черном море разными авторами затрагивался вопрос о снижении концентрации кислорода в середине 1980-х – первой половине 1990-х гг., однако причины данного снижения объясняются разными авторами по-разному. В работах [Konovalov and Murray, 2001; Юнев и др., 2019] основное внимание уделялось процессам эвтрофикации или изменения трофности, как основной причины и движущего фактора изменений распределения кислорода, однако они охватывают период (1980–1990-е гг.) до начала потепления вод в Черном море. Как результат, факт низкого содержания кислорода в водах Черного моря, несмотря на снижение уровня трофности [Юнев и др., 2019], остается феноменом, требующим дальнейшего исследования.

3.1 Межгодовые изменения распределения кислорода

Аэробная зона Черного моря, концентрация кислорода в которой убывает с глубиной, занимает ~13% [Иванов и Белокопытов, 2011] от объема всех вод. Устойчивая стратификация вод и высокие градиенты плотности в слое основного пикноклина определяют особенности вертикального распределения всех биогеохимических характеристик, в том числе кислорода. Причем определяют различными способами: ограничивают глубину зимнего конвективного перемешивания, полностью блокируют характерное для вод Мирового океана обновление глубинных и придонных вод за счет общей вертикальной циркуляции, существенно снижают скорость диффузионных потоков, а также скорость седиментации взвешенного органического
вещества. Скорость оседания взвешенного органического вещества определяет, в свою очередь, то, в каких слоях и с какой скоростью протекают процессы окисления органического вещества, потребления кислорода, выделения углекислого газа и неорганических форм биогенных элементов. В конечном итоге высокие градиетны плотности в слое основного пикноклина определяют сам факт наличия анаэробной зоны в более глубоких слоях вод, а значит протекание в слое вод основного пикноклина целого ряда окислительно-восстановительных процессов, обеспечивающих процессы хемосинтеза.

Поступление кислорода в слои ниже основного пикноклина происходит двумя основными путями: вертикальный диффузионный поток кислорода из слоя оксиклина и расслоение вод смеси мраморноморской и черноморской воды (Рисунок 3.1). Концентрация кислорода на верхней границе оксиклина в ядре ХПС формируется за счет зимнего конвективного перемешивания вод и может колебаться в зависимости от суровости зим. Именно эта концентрация кислорода в ядре ХПС определяет общий вертикальный градиент кислорода, а значит диффузионный поток кислорода в оксиклине, и содержание кислорода в черноморской воде, вовлекаемой в «босфорскую смесь» и поступающей в более глубокие слои черноморских вод в результате плотностного расслоения этой смеси мраморноморских и черноморских вод.

Для анализа межгодовых изменений вертикального распределения кислорода для каждого рейса были восстановлены средние по площади профили его концентрации относительно условной плотности для отдельных характерных периодов эволюции черноморской экосистемы (Рисунки 3.2, 3.3, Таблица 3.1). Эти периоды были выбраны по следующим причинам:



Рисунок 3.1 – Схема вентиляции вод Черного моря и потоков кислорода [Ozsoy et al., 1993]

1. Данные 1969 года относятся к наиболее раннему из рассмотренных периодов, который характеризуется отсутствием сколько-нибудь значимого антропогенного влияния (отсутствием значимого поступления биогенных элементов антропогенного происхождения) и отсутствием значимых отклонений термохалинных характеристик вод ХПС от средних значений [Белокопытов, 2017]. По этой причине характеристики гидрохимической структуры вод Черного моря за 1969 г. обычно принимаются в качестве исходных для оценки дальнейших антропогенных и климатических изменений структуры вод Черного моря [Konovalov and Murray, 2001], в том числе для анализа изменений в распределении кислорода.



Рисунок 3.2 – Средние для отдельных рейсов профили концентрации кислорода относительно условной плотности в глубоководной части Черного моря в различные периоды



Рисунок 3.3 – Средние для выбранных периодов профили концентрации кислорода относительно условной плотности для выделенных периодов

		-				-				-			
Плотность,	1969	1980–1992 1993–2005				2007–2019							
кг/м ³		Среднее	σ	min	max	Среднее	σ	min	max	Среднее	σ	min	max
14,6	275	229	15	199	252	241	34	170	292	194	25	163	227
14,8	225	179	16	146	201	191	36	123	249	149	25	114	182
15,0	185	127	15	97	148	138	33	82	195	105	22	72	132
15,2	145	82	12	59	100	89	27	50	138	66	18	40	86
15,4	105	49	8	34	63	51	19	28	86	36	13	17	50
15,6	60	29	5	20	37	24	11	12	45	17	8	2	25
15,8	28	17	3	13	22	10	5	4	18	7	4	0	12

Таблица 3.1 – Изменение средних значений концентрации кислорода (мкмоль/л) на различных изопикнических поверхностях

2. Интервал 1980–1992 годов представляет собой период максимально интенсивной эвтрофикации [Юнев и др., 2019]. В этот период поток биогенных элементов, определяющий поток органического углерода, а значит и потребление кислорода в слое основного пикноклина, увеличился многократно в результате интенсивной антропогенной деятельности. Этот период характеризуется интенсификацией процессов вентиляции вод и снижением температуры ядра ХПС [Титов, 2003а; Титов, 2003b; Полонский и др., 2013; Белокопытов, 2017], что, тем не менее, не смогло компенсировать увеличившийся поток органического вещества. По этой причине наблюдавшиеся изменения биологических и гидрохимических характеристик объясняли, с первую очередь, именно изменениями уровня эвтрофикации.

3. Интервал 1993–2005 годов представляет собой период дистрофикации [Юнев и др., 2019], т.е. снижение уровня трофности системы Черного моря (уменьшение потока органического вещества, поступающего в Черное море в результате первично-продукционных процессов и из береговых источников). Для периода характерно начало увеличения температуры ХПС, а также наблюдаются колебания термохалинных характеристик относительно средних многолетних значений [Титов, 2003а; Титов, 2003b; Полонский и др., 2013; Белокопытов, 2017]. Это приводит, с одной стороны, к сокращению скорости расходования кислорода, а с другой, к сокращению потока кислорода из верхних слоев.

4. Интервал 2007–2019 годов выделен в данной работе. Для этого периода характерно снижение уровня трофности вод, но при этом регистрируется никогда прежде не наблюдавшийся интенсивный прогрев и распреснение вод верхней части основного пикноклина [Полонский и др., 2013; Miladinova et al., 2017; Akpinar et al., 2017; Белокопытов, 2017]. Изменение содержания кислорода в слое основного пикноклина связано с сокращением его потока из верхних слоев.

Концентрация кислорода в верхней части основного пикноклина ($\sigma_t = 14,6 \text{ кг/м}^3$) в 1980–1992 гг. в среднем составляла 229 ± 15 мкмоль/л, что на 45

мкмоль/л меньше, чем в 1969 г. (Рисунок 3.3). В 1993–2005 гг. она увеличилась до 241 ± 34 мкмоль/л, а в 2007–2019 гг. сократилась до 194 ± 25 мкмоль/л. По всей толщине оксиклина между профилями 1980–1992 гг. и профилем 1969 г. наблюдалась разница концентрации кислорода ~46–63 мкмоль/л. Глубина залегания нижней границы оксиклина сместилась значительно ближе к поверхности моря. Если в 1969 году эта граница залегала на глубине изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,95$ кг/м³, то в 1984 году поднялась на глубину изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,6$ кг/м³ (Рисунок 3.4) и до 2019 года изменяла свое положение незначительно.



Рисунок 3.4 – Многолетние изменения положения границ субкислородной зоны для глубоководной части Черного моря [Масевич и Коновалов, 2022]

Для анализа горизонтального распределения кислорода в различные периоды были выбраны следующие горизонты: 50 м – средний горизонт залегания ядра ХПС и больших концентраций кислорода, 100 м – горизонт в нижней части оксиклина и низких концентраций кислорода, $\sigma_t = 14,6$ кг/м³ –

горизонт верхней части оксиклина, $\sigma_t = 15,0$ кг/м³ – горизонт средней части оксиклина, $\sigma_t = 15,4$ кг/м³ – горизонт нижней части оксиклина.

Сравнивая распределения кислорода на горизонтах 50 и 100 м, а также на изопикнических поверхностях в слое оксиклина (Рисунки 3.5, 3.6) в 1969 году можно отметить следующие особенности пространственных изменений: на горизонте 50 м концентрация кислорода увеличивается с востока на запад от 250 мкмоль/л до 330–340 мкмоль/л (Рисунок 3.5, а), на глубине 100 м наблюдается тенденция увеличения концентрации кислорода от центров циклонических круговоротов к периферии от 20–40 мкмоль/л до 180–320 мкмоль/л соответственно (Рисунок 3.5, б). В верхней части оксиклина на глубине залегания $\sigma_t = 14,6$ кг/м³ концентрация кислорода изменялась от 280 до 320 мкмоль/л, максимальные концентрации наблюдались в центре глубоководной части Черного моря (Рисунок 3.6, а), в центральной части оксиклина ($\sigma_t = 15,0$ кг/м³) концентрация кислорода изменялась от 180 до 260 мкмоль/л (Рисунок 3.6, б), в нижней части оксиклина ($\sigma_t = 15,4$ кг/м³) – от 80 до 140 мкмоль/л (Рисунок 3.6, в).

В 1985 году картина существенно изменилась. Если на глубине 50 м концентрации кислорода были практически такими же, как и в 1969 году, и изменялись в пределах от 150 до 320 мкмоль/л (Рисунок 3.5, в), то на глубине 100 м концентрации кислорода сократились и изменялись в пределах от 10 до 100 мкмоль/л (Рисунок 3.5, г). На глубине залегания $\sigma_t = 14,6$ кг/м³ в 1985 году концентрации кислорода в центре глубоководной части изменялись от 280 до 340 мкмоль/л, уменьшаясь до 240 мкмоль/л в восточной части моря (Рисунок 3.6, г). Отсутствие существенных изменений в концентрации кислорода в глубоководной части моря в 1985 году по сравнению с распределением 1969 года свидетельствует о хорошей вентиляции ХПС в период интенсивной эвтрофикации. На глубине залегания $\sigma_t = 15,0$ кг/м³ в восточной части моря концентрации кислорода составляли 300–350 мкмоль/л, а в западной – 150–190 мкмоль/л (Рисунок 3.6, д). В нижней части оксиклина ($\sigma_t = 15,4$ кг/м³) концентрации кислорода составляли 20–70 мкмоль/л, что в более чем в 2 раза

меньше, чем в 1969 году (Рисунок 3.6, е). Это свидетельствует об увеличении расходования кислорода на окисление оседающего органического вещества, поток которого увеличился в период интенсивной эвтрофикации.

периода 1993–2005 гг. характерна большая изменчивость Для вертикальных профилей концентрации кислорода во всем слое оксиклина (Рисунок 3.2, б). Максимальные концентрации характерны для 1993 г., средний профиль практически совпал с профилем 1969 г. (Рисунок 3.2, б). После 1993 г. концентрация кислорода в слое оксиклина снизилась и вернулась на уровень периода 1980–1992 гг., кроме 2001 г., когда наблюдались минимальные концентрации кислорода во всем слое оксиклина (Рисунок 3.2, б). Разница между средними концентрациями кислорода для периода 1993-2005 гг. с профилем 1969 г. в верхней и средней частях оксиклина ($\sigma_t = 14,6-$ 15,0 кг/м³) составляла 35 мкмоль/л, в нижней части оксиклина ($\sigma_t = 15,2-15,4$ кг/м³) – 55 мкмоль/л (Таблица 3.1). Горизонтальное распределение кислорода на глубинах 50 м и 100 м в 1995 г. характеризовалось увеличением концентрации от центра к периферии и изменялось от 150 до 310 мкмоль/л и от 0 до 170 мкмоль/л соответственно (Рисунки 3.5, д, е). На изопикнических поверхностях в слое оксиклина концентрации кислорода сократились по сравнению с 1969 годом: в верхней части оксиклина ($\sigma_t = 14.6 \text{ кг/м}^3$) концентрация кислорода изменялась в пределах 220-280 мкмоль/л (Рисунок 3.6, ж), в средней части оксиклина ($\sigma_t = 15,0$ кг/м³) концентрация кислорода изменялась в пределах 110-150 мкмоль/л (Рисунок 3.6, з), в нижней части оксиклина ($\sigma_t = 15,4$ кг/м³) – в пределах 50–70 мкмоль/л (Рисунок 3.6, и). Несмотря на сокращение потока органического вещества в период постэвтрофикации, сокращение концентрации кислорода в верхней части оксиклина в этот период свидетельствует о начале потепления вод ХПС.



Рисунок 3.5 – Пространственное распределение концентрации кислорода в 1969 (а, б), 1985 (в, г), 1995 (д, е), 2016 (ж, з) годах на горизонтах 50 м (а, в, д, ж) и 100 м (б, г, е, з)



Рисунок 3.5 – Продолжение



Рисунок 3.6 – Пространственное распределение концентрации кислорода в 1969 (а, б, в), 1985 (г, д, е), 1995 (ж, з, и), 2016 (к, л, м) годах на горизонтах $\sigma_t = 14,6$ кг/м³ (а, г, ж, к), $\sigma_t = 15,0$ кг/м³ (б, д, з, л) и $\sigma_t = 15,4$ кг/м³ (в, е, и, м)



Рисунок 3.6 – Продолжение

Период 2007–2019 гг. характеризовался более низкими концентрациями кислорода в слое оксиклина по сравнению с предыдущими периодами (Рисунок 3.2, в). Средние концентрации кислорода верхней части оксиклина $(\sigma_t = 14,6 \text{ кг/м}^3)$ в среднем составляли 194 ± 25 мкмоль/л, в центральной части оксиклина ($\sigma_t = 15,0 \text{ кг/м}^3$) – $105 \pm 22 \text{ мкмоль/л и в нижней части оксиклина (<math>\sigma_t$ = 15,4 кг/м³) $- 36 \pm 13$ мкмоль/л (Таблица 3.1). Пространственное распределение кислорода в слое оксиклина в этот период характеризовалось общей тенденцией снижения концентрации во всех слоях по сравнению с предыдущими периодами. На горизонте 50 м концентрации кислорода изменяются от 100 до 240 мкмоль/л (Рисунок 3.5, ж), на горизонте 100 м – от 0 до 30 мкмоль/л (Рисунок 3.5, з). На изопикнических поверхностях в слое оксиклина концентрации кислорода сократились по сравнению со всеми предыдущими периодами: в верхней части оксиклина ($\sigma_t = 14.6 \text{ кг/м}^3$) концентрация кислорода изменялась в пределах 160–200 мкмоль/л (Рисунок 3.6, к), в средней части оксиклина ($\sigma_t = 15,0$ кг/м³) концентрация кислорода изменялась в пределах 40-60 мкмоль/л (рис 3.6 л), в нижней части оксиклина $(\sigma_t = 15,4 \text{ кг/м}^3)$ – в пределах 10–25 мкмоль/л (Рисунок 3.6, м). Сокращение концентрации кислорода во всех слоях оксиклина вызвано снижением интенсивности вентиляции ХПС, что приводит к сокращению потока кислорода в нижние слои вод.

Количество кислорода в слое основного пикноклина зависит от интенсивности вентиляции верхних слоев вод в зимний период года и скорости потребления кислорода в результате окисления оседающего органического вещества (экспортной продукции). Охлаждаясь под действием низких температур, поверхностные богатые кислородом воды становятся более плотными. Они опускаются на глубины с соответствующей плотностью воды, обогащая глубинные слои кислородом. Окисление оседающего органического вещества приводит не только к потреблению кислорода, но и к выделению продуктов окисления: неорганический углерод и неорганические формы биогенных элементов, в первую очередь азота в форме нитратов.

Нами были проанализированы межгодовые изменения концентрации и степени насыщения вод кислородом на глубине залегания минимального значения температуры, осредненного за год (в ядре ХПС) (Рисунок 3.7). Корреляционный анализ показал статистически значимую обратную зависимость между среднегодовым значением температуры в ядре ХПС и значением концентрации кислорода в этом слое, коэффициент корреляции Пирсона был равен -0,62. В 1960–1970-е гг. концентрация кислорода в слое ядра ХПС составляла 250–300 мкмоль/л, степень насыщения изменялась от 75% до 90%. Этот период характеризуется отсутствием эвтрофикации, а характеристики вод ХПС не отличаются термохалинные ОТ среднемноголетних значений (Рисунок 1.9).

В период 1980–1992 гг. концентрация кислорода в среднем колебалась в пределах 250 ± 25 мкмоль/л, а степень насыщения вод кислородом составляла 70–80%. Необходимо учитывать, что это был период интенсивной эвтрофикации вод Черного моря, когда поток органического углерода в систему постоянно увеличивался [Юнев и др., 2019]. По этой причине степень насыщения вод ядра ХПС даже при относительно интенсивной зимней вентиляции была ниже того уровня, который наблюдался в предыдущие годы (Рисунок 3.7, б).

В 1993 г. концентрация кислорода достигла 290 мкмоль/л, что соответствовало 85% насыщения, затем стала снижаться и в 1995 г. составила 170 мкмоль/л, 50% насыщения – минимальное значение для периода 1993–2005 гг. Затем концентрация увеличилась до 260–270 мкмоль/л, 80% насыщения, и достигла максимума в 2004 г. – 305 мкмоль/л, 90% насыщения. Можно предположить, что такая динамика кислорода в ядре ХПС была результатом, с одной стороны, снижения уровня эвтрофирования, а значит и потребления кислорода, а с другой стороны, в этот период 1993–2004 годов наблюдались резкие колебания интенсивности зимней вентиляции ХПС от максимальной интенсивности в 1993 году до минимальной интенсивности во второй половине 1990-х годов, а затем некоторому повышению интенсивности

в начале 2000-х годов (Рисунок 3.7, в). Соответственно этой динамике уровня эвтрофирования и вентиляции вод изменялась и концентрация, а также степень насыщения вод ядра ХПС кислородом.



насыщения кислородом (б) и температуры (в) в слое минимума температуры.

Вертикальными отрезками показано стандартное отклонение

[Видничук и Коновалов, 2021]

В период 2007-2019 наблюдаются резкие колебания как ΓГ. концентрации, так и насыщения кислородом в ядре ХПС. В 2015 г. концентрация кислорода достигла своего минимального значения за весь рассматриваемый период и составила 96 мкмоль/л, что соответствует степени насыщения 29% (Рисунки 3.7, а, б). Такое состояние дефицита кислорода в ядре ХПС впервые зарегистрировано за почти вековой период исследований Учитывая кислорода в водах Черного моря. невысокий уровень эвтрофирования и продукции органического вещества, а значит и потребления кислорода при его окислении ниже фотического слоя, столь значительное снижение как концентрации, так и степени насыщения вод кислорода является признаком существенных изменений именно в интенсивности физических процессов вентилирования вод моря (Рисунок 3.7, в).

В 2017–2019 гг. концентрация кислорода увеличилась и составила в среднем 200 мкмоль/л, 60% насыщения [Видничук и Коновалов, 2021]. Это приблизило состояние вентиляции ядра ХПС с среднему многолетнему нисходящему тренду (Рисунок 3.7), но несмотря на некоторое увеличение концентрации кислорода в ядре ХПС, содержание кислорода ниже средины пикноклина на глубине условной плотности $\sigma_t = 15,8$ кг/м³ (Таблица 3.1) соответствует субкислородным условиям (концентрация кислорода менее 10 мкмоль/л [Митау et al., 1989]).

Изменения запаса кислорода в ХПС неизбежно приводит к снижению содержания кислорода и в более глубинных слоях – и на глубине залегания нижней части оксиклина ($\sigma_t = 15,4$ кг/м³), и на глубине залегания верхней границы субкислородной зоны ($\sigma_t = 15,8$ кг/м³) (Рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Многолетние изменения концентрации кислорода (а, б) и насыщения вод кислородом (в, г) в слое оксиклина (а, в) и в субкислородной зоне (б, г). Вертикальными отрезками показано стандартное отклонение [Видничук и Коновалов, 2021]

Однако существуют принципиальные отличия реакции вертикального профиля кислорода на изменения концентрации в ядре ХПС в зависимости от уровня эвтрофирования (потока органического вещества). До начала эвтрофикации увеличение концентрации кислородав ядре ХПС приводило к заглублению всего профиля кислорода, приближению кислорода к границе сероводородной зоны, предельно малой или отсутствующей субкислородной зоне (Рисунок 3.4). В период эвтрофикации граница субкислородной зоны

существенно поднималась в слои меньшей условной плотности, приближаясь к середине пикноклина, слабо реагируя на содержание кислорода в ядре ХПС. В период снижения уровня трофности (дистрофикации) изменение профиля кислорода напоминает таковое для доэвтрофикационного периода, но низкое содержание кислорода в ядре ХПС является причиной малого потока кислорода в слой оксиклина, высокого положения границы субкислородной зоны и большой толщины субкислородной зоны в современный период (Рисунок 3.4). Это обусловливает важность изучения межгодовой динамики уровня первичной продукции, которая определяет величину экспортной продукции, от которой, в свою очередь, зависит динамика и уровень потребления кислорода в слое оксиклина.

3.2 Межгодовые изменения величины первичной продукции

Концентрация кислорода ниже холодного промежуточного слоя, т.е. в оксиклине, обусловлена его физическим потоком из ядра ХПС И расходованием на окисление оседающего органического вещества. Количество поступающей в глубинные слои органики определяется продуктивностью вод, которая в свою очередь зависит от наличия и поступления биогенных веществ. Увеличение скорости поступления органического вещества в экосистему определяется понятием «эвтрофикация» 2019]. Скорость продуцирования и/или Юнев и др., поступления органического вещества может быть низкой, средней или высокой. В зависимости от этого водные системы делятся на дистрофные, мезотрофные и эвтрофные [Алекин и Ляхин, 1984]. Однако, независимо от того, в каком трофическом состоянии находится система, эвтрофикация отсутствует, если трофность не увеличивается со временем. Поэтому эвтрофикация наблюдается при переходе из дистрофного в мезотрофное состояние, но эвтрофикация отсутствует, если система находится в эвтрофном состоянии, но трофность не увеличивается. В противоположность эвтрофикации, дистрофикация наблюдается в системе, независимо от трофического уровня этой системы, но при условии, что трофический уровень/продуктивность снижается. Поэтому трофический уровень может оставаться достаточно высоким, но его снижение определяет процесс дистрофикации. Таким образом, трофность – это состояние или уровень продуктивности, а эвтрофикация и дистрофикация – это направление изменения состояния или уровня продуктивности. Это пояснение необходимо для дальнейшего анализа межгодовых изменений величины первичной продукции.

В исследованиях долговременных изменений уровня эвтрофирования Черного моря [Konovalov et al., 1999; Konovalov and Murray, 2001; Yunev et al., 2005; Юнев, 2011; Mikaelyan et al., 2013; Юнев и др., 2019] выделяется три периода состояния черноморской экосистемы: первый – доэвтрофикационный (приблизительно до середины 1970-х гг.); второй – интенсивной эвтрофикации (вторая половина 1980-х – начало 1990-х гг.); третий – постэвтрофикационный (вторая половина 1980-х – первая половина 2000-х гг.). В каждый из этих периодов гидрохимическая структура Черного моря переходила из одного устойчивого состояния, для которого характерны обратимые межгодовые, сезонные и более короткопериодные колебания структуры системы, в другое. Это явление получило название «системных сдвигов» [DeYoung et al., 2008], т.е. относительно быстрых изменений между контрастными, устойчивыми состояниями экосистемы, вызванными природным воздействием и/или антропогенной активностью [Видничук и Коновалов, 2021].

Одной из причин, вызвавшей интенсивную эвтрофикацию, т.е. увеличение продуктивности, Черного моря, является все более увеличивающееся биогенных поступление вешеств И органики антропогенного происхождения, что привело к изменениям первичной продукции, структуры и функционирования биологических сообществ.

В работе [Финенко и др., 2014] показано, что интенсивность развития фитопланктона, а, следовательно, и интенсивность образования первичной продукции, зависит от климатических колебаний температуры поверхности

моря. В годы с холодными и умеренно холодными зимами (1986–1992, 1998, 2003–2004) наблюдается интенсивное развитие фитопланктона, а также повышенные концентрации хлорофилла а, которая может быть в 2-4 раза выше, чем в годы с теплыми зимами. Такое влияние зимних погодных условий определяется глубиной конвективного перемешивания, точнее, той максимальной плотностью слоя вод ХПС, который вместе с биогенными элементами вовлекается в поверхностный слой вод. Именно это вовлечение биогенных элементов затем обеспечивает уровень первичной продукции в центральной части моря. В отличие от береговых источников биогенных элементов, которые действуют более плавно и оказывают влияние на протяжении всего годового цикла, зимние условия влияют на сезонные изменения уровня первичной продукции в годовом цикле, поступая в фотический слой в результате зимнего перемешивания и удаляясь из фотического слоя с экспортной продукцией. По этой причине влияние выноса биогенных элементов в результате зимнего конвективного перемешивания зависит от двух факторов. Первый фактор – интенсивность зимнего перемешивания и максимальная плотность слоя воды, вовлекаемого в верхний слой вод. Второй фактор – содержание биогенных элементов в слое пикноклина, которое проявляет многократные изменения в анализируемый в данной работе период.

Для целей данной работы, исследования особенностей и причин многолетних изменений распределения кислорода, мы восстановили изменения величины первичной продукции в водах Черного моря (Рисунок 3.9) с использованием всех имеющихся данных (спутниковые наблюдения, прямые экспедиционные наблюдения, литературные данные). Сравнивая восстановленные нами данные о величине годовой первичной продукции [Масевич и Коновалов, 2022] с опубликованными ранее величинами [Сорокин, 1962; Сорокин, 1982; Юнев, 2011] видно, что в 1981–1982 гг. величина первичной продукции значительно возросла и достигала значений 400 г С/м²·год, тогда как в 1960-е гг. она изменялась в пределах 40–63 ± 18 г

С/м²·год, а в 1970-е гг. составляла 220–250 г С/м²·год (Рисунок 3.9). Во второй половине 1980-х годов наблюдалось снижение величин первичной продукции. Начиная с 1985 г. и до 1995 г. величина первичной продукции колебалась в пределах 100–180 г С/м²·год и в среднем составляла 140 г С/м²·год. С 1998 г. и по настоящее время величина первичной продукции находится на уровне ~100 г С/м²·год. Это в 2,5 раза выше средней величины первичной продукции для первой половины 1960-х годов [Сорокин, 1962], но в 4 раза ниже максимальной величины первичной продукции, полученной нами, а также опубликованной в [Lein and Ivanov, 1991].

Таким образом, весь диапазон величин предполагает 10-кратное изменение интенсивности первично-продукционных процессов в Черном море за рассматриваемый период. Можно предположить, что и величина экспортной продукции испытывала приблизительно такие же драматические изменения. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с данными о изменениях величины годовой первичной межгодовых продукции, приведенными в литературе [Демидов, 2008; Юнев, 2011; Кукушкин, 2014]. Величина первичной продукции для глубоководной части Черного моря достигала 135 ± 30 г С/м² год в период наиболее интенсивной эвтрофикации, величину первичной что В 2 раза превышает продукции для доэвтрофикационного периода ($63 \pm 18 \ \Gamma \ C/m^2 \cdot \Gamma \ Odds$). Начиная с середины 1990х гг. в результате спада экономической (прежде всего сельскохозяйственной) деятельности произошло сокращение поступления биогенных элементов в Черное море, что способствовало протеканию процесса дистрофикации бассейна и сокращению поступления органического вещества в воды Черного моря до 105 г С/м²·год [Видничук и Коновалов, 2020].



Рисунок 3.9 – Среднегодовая величина первичной продукции для глубоководной части Черного моря, рассчитанная по регрессионным уравнениям (для каждой точки показано среднеквадратичное отклонение) [Масевич и Коновалов, 2022]

Тогда как увеличение экспортной продукции в 1980-х годах должно было приводить к дополнительному потреблению кислорода в слое пикноклина, снижение потока экспортной продукции в глубоководной части Черного моря, начиная с середины 1990-х гг., должно привести к сокращению расходования кислорода в глубинных слоях и к перераспределению по вертикали потока и скорости потребления кислорода, поскольку изменяется по вертикали соотношение физического потока из ядра ХПС и вертикальное распределение органического вещества, а значит и профиль потребления кислорода. Эти многолетние изменения величин первичной и экспортной продукции должны были проявляться В изменениях И других биогеохимических характеристик, например, концентрации нитратов и сероводорода. Увеличение экспортной продукции должно было приводить к увеличению содержания и максимальных концентраций нитратов, как одного из основных продуктов окисления органического вещества. Снижение потока экспортной продукции должно приводить и к изменению профиля нитратов и уменьшению его концентраций в слое пикноклина. Кроме того, увеличение экспортной продукции должно было приводить к дополнительной продукции сероводорода, особенно в верхней части анаэробной зоны, а значит и к росту его концентраций. Снижение же величин экспортной продукции должно приводить к тому, что поток сероводорода из анаэробной зоны превышает его продукцию, что приводит к уменьшению концентраций сероводорода в одних и тех же изопикнических слоях вод [Еремеев и Коновалов, 2006].

Таким образом, первичная продукция является биологическим показателем экологического состояния морской среды, неразрывно связанным с гидрохимическими параметрами – биогенными элементами и кислородом. Поэтому анализ многолетних изменений в распределении кислорода должен проводиться параллельно с анализом потоков кислорода из ядра ХПС, а также многолетних изменений продукционных характеристик и характеристик распределения нитратов и сероводорода в водах Черного моря.

3.3 Межгодовые изменения концентрации нитратов

Первично-продукционные процессы обеспечивают поступление органического вещества в воду глубоководной части моря. Эти процессы определяют включение углерода и биогенных элементов в биохимические циклы морских экосистем [Масевич и Коновалов, 2022].

В прибрежных и шельфовых районах основным источником поступления биогенных элементов является речной сток. В глубоководной части Черного моря береговой сток оказывает опосредованное влияние на динамику биогенных элементов, прежде всего на долговременные тренды их содержания в слое пикноклина. Система течений, вихревого переноса и перемешивания, а также многократное осаждение с органическим веществом и регенерация с возвратом в водную толщу обеспечивают перенос биогенных элементов из прибрежных районов в глубоководную часть моря. Вертикальный поток биогенных элементов через галоклин в верхний деятельный слой во время интенсивного конвективного перемешивания вод в холодный период года и осаждение из фотического слоя с оседающим органическим веществом являются главными процессами, определяющими их внутригодовой ход и вертикальное распределение в основном пикноклине. Таким образом, береговой сток и, как показали недавние исследования [Varenik et al., 2016; Вареник и Коновалов, 2021; Вареник и Орехова, 2021; Varenik and Konovalov, 2021], поступление с атмосферными выпадениями являются главными процессами поступления биогенных элементов в воды Черного моря. Учитывая соотношение количества поступающих элементов и присутствующих в водах Черного моря, эти внешние источники определяют средний многолетний тренд содержания биогенных элементов в водах моря. Процессы вертикального перемешивания и осаждения с органическим веществом определяют изменения распределения биогенных элементов в основном пикноклине на внутригодовом и межгодовом масштабе времени.

Из всех биогенных элементов именно азот является лимитирующим элементом для развития фитопланктона и повышения уровня первичной продукции, а особенно величины экспортной продукции, которая определяет поступление азота в составе органического вещества в слой пикноклина, в глубоководной части Черного моря [Yunev et al., 2005; Кривенко и Пархоменко, 2014]. От 75 до 95% продуцируемого в эвфотическом слое взвешенного органического вещества окисляется в аэробной зоне Черного моря [Юнев и др., 2019].

Нитраты являются конечным продуктом окисления взвешенного органического вещества, при этом происходит потребление кислорода согласно Уравнениям (1.1) и (1.2). В результате с увеличением глубины концентрация нитратов возрастает, а кислорода – снижается. Однако, в отличие от силикатов, например, концентрация нитратов увеличивается с глубиной в пикноклине только до определенной глубины (глубины залегания изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,2-15,6$ кг/м³), а затем снижается вплоть до нулевых значений (Рисунок 3.10). Эта глубина максимальных значений

зависит от нескольких факторов. Прежде всего необходимо отметить, что скорость окисления органического вещества зависит от концентрации кислорода. Кроме того, процесс окисления органического азота в нитраты является многостадийным и даже Уравнения (1.1) и (1.2) являются весьма упрощенным описанием органического азота. При определенной концентрации кислорода скорость окисления органического азота до аммонийного азота начинает превышать скорость окисления аммонийного азота до нитратов. Кроме того, при определенной концентрации и скорость окисления органического азота до аммонийного азота тоже начинает убывать. Столь сложный процесс окисления органического азота и убывающее с глубиной в пикноклине содержание кислорода приводят к тому, что вертикальный профиль нитратов характеризуется наличием максимума на глубинах середины основного пикнолина ($\sigma_t = 15, 2-15, 6 \text{ кг/м}^3$). Межгодовые изменения вертикального распределения кислорода (Рисунок 3.2) приводят к межгодовой динамике положения максимума нитратов (Рисунок 3.10).

Максимум нитратов, как правило, расположен на глубине залегания условной плотности $\sigma_t = 15,2-15,6$ кг/м³. Как показано в работах [Konovalov et al., 1999; Konovalov and Murray, 2001] средняя концентрация нитратов в слое их максимума возросла в 2–3 раза с начала 1970-х к концу 1980-х гг., затем значительно снизилась к середине 1990-х гг. Это согласуется с многолетними изменениями величины годовой первичной продукции в глубоководной части Черного моря, приводимыми в [Юнев, 2011].

Положение максимума нитратов соответствует глубине залегания верхней границы субкислородной зоны. Таким образом, выше верхней границы субкислородной зоны нитраты с глубиной накапливаются и уравниваются их потоком вверх. Начиная с положения верхней границы субкислородной зоны, продукция нитратов резко снижается, а содержание нитратов уравнивается их потоком вниз, где они расходуются на окисление восстановленных соединений (денитрификация органического вещества, анаммокс – окисление аммония, окисление восстановленных форм железа и марганца и т.д.) вблизи границы появления сероводорода.



Рисунок 3.10 – Вертикальное распределение нитратов в глубоководной части Черного моря

На основе полученных средних профилей концентрации нитратов был проведен анализ межгодовых изменений в слое их максимальных значений (Рисунки 3.10, 3.11).

Все профили можно разделить на три периода. Первый период (1984– 1991 гг.) характеризуется высокой концентрацией нитратов в слое их глубинного максимума, в среднем составляющей 7 ± 1,3 мкмоль/л (Таблица 3.2), что в 4 раза превышает концентрацию нитратов, наблюдающуюся в 1969 г. В этот период особенно выделяются 1984 и 1991 гг., когда концентрация нитратов была экстремально высокой и достигала ~9 мкмоль/л (Рисунок 3.11). Слой глубинного максимума нитратов в этот период располагался на глубине залегания условной плотности σ_t = 15,2–15,4 кг/м³ (Рисунок 3.10).

Таблица 3.2 – Изменение средних значений концентрации нитратов (мкмоль/л) в слое их глубинного максимума

Период	Среднее	σ	min	max
1969	2			
1984-1991	7	1,3	5,6	8,8
1992-2004	4,5	0,5	3,8	5,0
2013-2019	3	0,7	1,9	4,0



Рисунок 3.11 – Средняя концентрация нитратов в их глубинном максимуме по многолетним данным [Видничук и Коновалов, 2021]

Во второй период (1992–2004 гг.) концентрация нитратов в слое их максимума снизилась по сравнению с предыдущим периодом и в среднем составляла 4,5 \pm 0,5 мкмоль/л (Таблица 3.2), минимальные значения (3,8 мкмоль/л) наблюдались в 1993 г. (Рисунок 3.11), когда слой максимальных значений концентрации нитратов располагался на максимальной глубине залегания условной плотности $\sigma_t = 15,65$ кг/м³ (Рисунок 3.10). В среднем для периода характерно залегание слоя максимума концентрации на $\sigma_t = 15,4-15,5$ кг/м³, в 2004 г. он приподнялся до глубины залегания изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,2$ кг/м³ (Рисунок 3.10).

Для третьего периода (2013–2019 гг.) характерно дальнейшее снижение концентрации нитратов в слое их глубинного максимума, в среднем для периода она составляет 3 \pm 0,7 мкмоль/л (Таблица 3.2), максимальные значения наблюдались в 2016 г. – 4 мкмоль/л, минимальные – в 2019 г. и составили 1,9 мкмоль/л (Рисунок 3.11). Глубина залегания максимума нитратов варьируется в пределах от $\sigma_t = 15,2$ кг/м³ до $\sigma_t = 15,7$ кг/м³ (Рисунок 3.10).

В целом концентрация нитратов в слое их глубинного максимума после стремительного роста в середине 1980-х – начале 1990-х гг. снижается и практически достигла значений периода до начала эвтрофикации черноморского бассейна. Это предполагает, что биогеохимическая составляющая экосистемы Черного моря в отношении окислительновосстановительных процессов с участием кислорода должна соответствовать периоду до начала – середины 1970-х годов. Содержание сероводорода в верхней части анаэробной зоны должно оставаться вблизи равновесных значений, уравнивая его продукцию потоком из анаэробной зоны.

3.4 Межгодовые изменения концентрации сероводорода в верхней части анаэробной зоны

Оседающее органическое вещество, не окислившееся в аэробной зоне, поступает в субкислородную зону, где окисляется окисленными формами азота (нитраты и нитриты), железа и марганца, а затем в анаэробную зону, где окисляется за счет кислорода сульфатов в соответствии с Уравнением (1.4), образуя аммоний и различные формы сероводородной кислоты (сероводород, гидросульфиды, сульфиды). Сумму различных форм сероводородной кислоты принято в гидрохимии называть «сероводородом».

Увеличение потока органического вещества из аэробной в анаэробную зону должно приводить к более интенсивной продукции сероводорода, увеличению его концентрации в верхних слоях и смещению границы появления сероводорода в слои вод с меньшими значениями условной плотности [Скопинцев, 1975; Еремеев и Коновалов, 2006; Коновалов и Еремеев, 2012]. Вместе с тем, увеличение концентраций сероводорода в анаэробной зоне приводит к увеличению градиента его концентрации, т.е. к увеличению его потока из анаэробной зоны.

Таким образом, увеличение потока органического вещества в анаэробную зону и увеличение продукции сероводорода приводит не только к увеличению его концентрации, но и, как следствие, к увеличению потока сероводорода из анаэробной зоны [Еремеев и Коновалов, 2006]. В результате со временем достигается новое равновесное состояние, когда продукция сероводорода будет равна величине его потока. Обратное тоже верно. Снижение потока органического вещества в анаэробную зону в результате снижения экспортной продукции органического вещества из фотического слоя ведет к уменьшению продукции сероводорода. Поток сероводорода в этом случае начинает превышать его продукцию, что ведет к снижению концентраций сероводорода. В результате достигается новое равновесное состояние с меньшими концентрациями сероводорода и более глубоким положением границы анаэробных вод.

Чтобы оценить межгодовые изменения концентрации сероводорода, вызванные изменением потока органического вещества, из 73 осредненных профилей вертикального распределения сероводорода были выбраны значения концентраций для верхней части анаэробной зоны – для глубины залегания условной плотности $\sigma_t = 16,4$ кг/м³.

В первый период с 1964 по 1978 гг. концентрации сероводорода вблизи границы анаэробной зоны в среднем составляли 11 ± 2 мкмоль/л (Таблица 3.3), причем выделить статистически достоверный тренд изменения не удалось (Рисунок 3.12). Начиная с 1980-го года и до середины 2000-х гг. концентрации сероводорода стали возрастать и в среднем для этого периода составили 19 ± 3 мкмоль/л (Таблица 3.3). В третий период с 2007 по 2019 гг. концентрация сероводорода вблизи границы анаэробной зоны стабилизировалась (Рисунок 3.12) и составила в среднем 21 ± 2 мкмоль/л, статистически достоверный тренд изменения концентрации сероводорода в этот период отсутствует (Таблица 3.3).

MOJ	пь/л) волизи і	раницы серо	водородної	азоны	
	Период	Среднее	σ	min	max
	1964-1978	11	2	8	14
	1980-2005	19	3	12	24

2

19

24

2007-2019

Таблица 3.3 – Изменение средних значений концентрации сероводорода (мкмоль/л) вблизи границы сероводородной зоны



Рисунок 3.12 – Межгодовые изменения концентрации сероводорода вблизи верхней границы анаэробной зоны (σ_t = 16,4 кг/м³)

По сравнению с периодом 1985–1995 гг. в современный период эволюции черноморской экосистемы резкого прироста концентрации сероводорода вблизи границы анаэробной зоны не наблюдается [Видничук и Коновалов, 2018]. Это позволяет сделать вывод, что поток органического вещества из аэробной зоны стабилизировался, а система находится вблизи равновесного состояния. Из этого также следует, что биогеохимические процессы оказывают лишь слабое влияние на динамику кислорода вблизи равновесного состояния, а само это состояние характеризуется климатическими условиями вентиляции вод Черного моря.

Выводы к разделу 3

Проанализированы межгодовые изменения концентрации кислорода в глубоководной части Черного моря в разных слоях аэробной зоны.

Показано, что весь период исследований может быть разделен на четыре периода, отличающихся условиями вентиляции верхних слоев моря и интенсивностью поступления органического вещества в слой основного пикноклина:

1) начальный период (1969 г.), когда поток органического вещества низкий и термохалинные характеристики ХПС не отличаются от среднемноголетних значений;

 период эвтрофикации (1980–1992 гг.), отличающийся увеличенным потоком органического вещества и интенсификацией процессов вентиляции вод;

3) период дистрофикации (1993–2005 гг.), для которого характерно сокращение потока органического вещества и начало увеличения температуры верхних слоев вод;

4) современный период (2007–2019 гг.), когда трофический уровень бассейна не изменяется, однако наблюдается повышение температуры верхних слоев вод и снижение интенсивности их вентиляции.

Показаны межгодовые изменения концентрации кислорода в различных слоях оксиклина.

В период эвтрофикации 1980–1992 гг. концентрации кислорода во всем слое оксиклина снизились в среднем на 45–65 мкмоль/л по сравнению с доэвтрофикационным периодом, что было вызвано увеличением потока органического вещества, на окисление которого расходовался кислород. При этом интенсификация процессов вентилирования ХПС и увеличение потока кислорода из верхних слоев не смогли компенсировать его расходование.

В период дистрофикации 1993–2005 гг. концентрации кислорода во всей толще оксиклина увеличились в среднем на 10–15 мкмоль/л. Это было вызваю

снижением потока органического вещества, что привело к снижению скорости расходования кислорода.

В современный период 2007–2019 гг. концентрации кислорода во всей толще оксиклина снизились в среднем на 35–45 мкмоль/л по сравнению с периодом дистрофикации. Такие изменения были вызваны значительным увеличением температуры верхних слоев моря, что привело к снижениею интенсивности вентиляции ХПС.

Изменения концентрации кислорода в слое оксиклина приводят к изменению положения границы аэробной зоны, а также к изменению толщины субкислородной зоны. В доэвтрофикационный период граница аэробной зоны залегала на глубине изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,95$ кг/м³, в период эвтрофикации – поднялась на глубину изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,6$ кг/м³ и до 2019 года изменяла свое положение незначительно.

Рассмотрены межгодовые изменения величины годовой первичной продукции для глубоководной части Черного моря. На основе полученных расчетов было выявлено, что в 1981–1982 гг. величина первичной продукции достигала значений 400 г С/м²·год, тогда как в 1960-е гг. она изменялась в пределах 40-63 \pm 18 г С/м²·год, а в 1970-е гг. составляла 220–250 г С/м²·год. Во второй половине 1980-х годов наблюдалось снижение величин первичной продукции колебалась в пределах 100–180 г С/м²·год и в среднем составляла 140 г С/м²·год. С 1998 г. и по настоящее время величина первичной продукции находится на уровне ~100 г С/м²·год. Это в 2,5 раза выше средней величины первичной величины первичной продукции, рассчитанной нами. Таким образом весь диапазон величин предполагает 10-ти кратное изменение интенсивности первично-продукционных процессов в Черном море за рассматриваемый период.

Рассмотрены межгодовые изменения концентрации нитратов в слое их глубинного максимума, как показателя разложения оседающего

органического вещества. Выделено три характерных периода. Первый период (1984–1991 гг.) характеризуется высокой концентрацией нитратов в слое их глубинного максимума, в среднем составляющей 7 ± 1,3 мкмоль/л, что в 4 раза превышает концентрацию нитратов, наблюдающуюся в 1969 г. Во второй период (1992–2004 гг.) концентрация нитратов в слое их максимума снизилась по сравнению с предыдущим периодом и в среднем составляла 4,5 ± 0,5 мкмоль/л. Для третьего периода (2013-2019 гг.) характерно дальнейшее снижение концентрации нитратов в слое их глубинного максимума, в среднем для периода она составляет 3 ± 0.7 мкмоль/л. Таким образом, можно сказать, что глубинный максимум нитратов имеет тенденцию к сокращению и на современном практически значений этапе достиг уровня доэвтрофикационного периода.

Проанализированы межгодовые изменения концентрации сероводорода в верхней части сероводородной зоны. В первый период с 1964 по 1978 гг. концентрации сероводорода в среднем составляли 11 ± 2 мкмоль/л, причем выделить статистически достоверный тренд изменения не удалось. Начиная с 1980-го года и до середины 2000-х гг. концентрации сероводорода стали возрастать и в среднем для этого периода составили 19 ± 3 мкмоль/л. В третий период с 2007 по 2019 гг. концентрация сероводорода стабилизировалась и составила в среднем 21 ± 2 мкмоль/л. Статистически достоверный тренд изменения концентрации сероводорода в этот период отсутствует, что свидетельствует о том, что поток органического вещества из аэробной зоны стабилизировался, а система находится вблизи равновесного состояния.

Результаты исследований, представленные в третьем разделе работы, опубликованы в статьях [Видничук и Коновалов, 2021; Масевич и Коновалов, 2022; Кондратьев и др., 2022], тезисах и материалах конференций [Видничук и др., 2017; Видничук и др., 2018; Видничук и Коновалов, 2018а; Видничук и Кондратьев, 2019; Видничук и Коновалов, 2020; Видничук и Коновалов, 2021; Мельников и др., 2022].

РАЗДЕЛ 4 ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МЕЖГОДОВУЮ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Вопрос о межгодовых изменениях в распределении кислорода в морской воде сводится к оценке количественных характеристик процессов, которые определяют поступление и расходование кислорода. Внутригодовые изменения в распределении кислорода в значительной степени определяются динамикой вод и изменениями в термохалинной стратификации. Эти процессы в первую очередь определяют колебания в положении плотностных слоев вод, а также колебания в распределении кислорода относительно некоторого среднего положения. Как было отмечено в предыдущих главах, поступление кислорода в ХПС и нижерасположенные слои вод определяется физическими процессами вентиляции ХПС в зимний период и вертикальным потоком кислорода из слоя ядра ХПС. При этом кислород расходуется на окисление органического вещества экспортной продукции в ХПС и слое оксиклина. Поэтому межгодовые изменения распределения кислорода в глубоководной части Черного моря зависят от соотношения физического поступления и биогеохимического расходования кислорода. За последние 40 лет в Черном море наблюдались периоды существенных изменений интенсивности вентиляции вод (периоды холодных и теплых зим), а также периоды изменения экспортной продукции (периоды эвтрофикации и дистрофикации). Считалось, что изменения в уровне экспортной продукции являются главным фактором, определяющим многолетние изменения в распределении кислорода, его содержании в слое основного пикноклина вод Черного моря [Konovalov and Murray, 2001; Yunev et al., 2002; Yunev et al., 2005; Oguz and Gilbert, 2007; Mikaelyan et al., 2013; Tugrul et al., 2014; Юнев и др., 2019]. Однако увеличение дефицита кислорода при снижении концентрации нитратов [Mikaelyan et al., 2013] и показанные выше особенности межгодовых изменений распределения кислорода И термохалинных характеристик в водах Черного моря определяют необходимость сравнительного анализа влияния многолетних изменений количественных характеристик продукционных и термохалинных характеристик на режим и распределение кислорода в водах Черного моря.

4.1 Влияние процесса эвтрофикации на кислородный режим Черного моря

Изучению вопроса эвтрофикации Черного моря и происходящих гидрохимической структуры изменений В результате усилившегося антропогенного воздействия на экосистему моря посвящено много исследований [Konovalov et al., 1999; Konovalov and Murray, 2001; Yunev et al., 2005; Юнев, 2011; Mikaelyan et al., 2013]. В 1980-е годы Черное море антропогенной В подвергалось интенсивной нагрузке. результате интенсификации хозяйственной деятельности человека в период 1980–1990-х гг. поток биогенных веществ в море увеличился практически вдвое по сравнению с предыдущими десятилетиями [Юнев, 2020]. Это привело к эвтрофированию Черноморского бассейна, увеличению продуктивности вод и более интенсивному расходованию кислорода ниже фотического слоя на окисление увеличившегося потока органического вещества. В период с середины 1990-х гг. интенсивность сельскохозяйственной деятельности была снижена, что способствовало переходу экосистемы Черного моря в относительно стабильное состояние, а затем в состояние дистрофикации. При этом было отмечено, что возврата системы к состоянию до начала эвтрофикации не произошло. Это объяснялось интенсификацией физических потоков биогенных элементов из слоя основного пикноклина в фотический было способствовать дополнительной продукции слой. ЧТО должно органического вещества и сдерживанию роста концентраций кислорода в слое основного пикноклина [Юнев и др., 2019]. В настоящий период концентрации нитратов в слое основного пикноклина также многократно снижены (Рисунок 3.10), по сравнению с периодом эвтрофикации, что оставляет открытым
вопрос о механизмах и процессах, определяющих содержание, потоки и динамику кислорода в водах Черного моря [Видничук и Коновалов, 2021].

эвтрофикации обусловлен Процесс поступлением излишнего количества биогенных элементов в систему. Минеральные формы азота и фосфора являются кормовой базой для развития фитопланктона в морских водах. Их увеличение вызывает интенсификацию процессов первичного продуцирования органического вещества, в результате чего увеличивается экспортная продукция и в глубинные слои оседает большое количество органического вещества. Оседая, органическое вещество окисляется, расходуя кислород. В условиях плотностной стратификации кислород не может проникнуть на большие глубины в результате зимнего конвективного перемешивания и, начиная с глубины залегания изопикнической поверхности $\sigma_t = 14,5$ кг/м³, его концентрация начинает убывать, поскольку расходование кислорода превышает его поступление. Чем больше поток оседающего органического вещества, тем быстрее расходуется кислород и тем меньше глубина и плотность вод его проникновения.

До середины 1980-х гг. в глубоководной части Черного моря наблюдалось активное первичное продуцирование (Рисунок 3.9), что подтверждает данные литературных источников [Yunev et al., 2002; Юнев, 2011; Mikaelyan et al., 2013]. Это отразилось на содержании кислорода в слое основного пикноклина и на характеристиках оксиклина (Рисунок 3.2). Концентрации кислорода в середине 1980-х гг. заметно сократились по сравнению с периодом до эвтрофикации (Рисунок 3.3) со 185 мкмоль/л до 127 мкмоль/л соответственно.

Окисление увеличившегося потока оседающего органического вещества в период интенсивной эвтрофикации привело к преобладанию процессов потребления кислорода над его поступлением, что, в свою очередь, вызвало увеличение концентрации нитратов в слое их глубинного максимума (Рисунок 3.10) от 2 мкмоль/л в 1969 г. до 7 ± 1,3 мкмоль/л в 1984–1991 гг.

На Рисунке 4.1 представлена зависимость концентрации нитратов в слое их максимума от величины первичной продукции. Показана устойчивая положительная корреляция ($R^2 = 0.42$) – при увеличении величины первичной продукции увеличивается концентрация нитратов. Данная корреляционная зависимость статистически значима (коэффициент корреляции Пирсона r = 0.65, p = 0.05), a не слишком высокая величина коэффициента корреляции говорит о том, что окисление органического вещества – это не единственный процесс, определяющий содержание нитратов. На содержание нитратов влияет также изменяющаяся интенсивность процессов вентиляции и расходования нитратов в процессах денитрификации. Возросший поток оседающего органического вещества приводит к тому, что часть его не успевает окисляться кислородом аэробной зоны и, достигая субкислородной зоны, окисляется кислородом нитратов, а в анаэробной зоне, окисляется в соответствии с Уравнением (1.4), расходуя кислород сульфатов с образованием сероводорода. Как результат в период эвтрофикации концентрации сероводорода вблизи верхней границы анаэробной зоны на глубине вод с условной плотностью $\sigma_t = 16,4$ кг/м³ в среднем составляли $19 \pm$ 3 мкмоль/л, т.е. возросли более чем в полтора раза по сравнению с периодом до эвтрофикации черноморской экосистемы, когда концентрации сероводорода составляли 11 ± 2 мкмоль/л (Рисунок 3.12).



Рисунок 4.1 – Зависимость концентрации нитратов в слое их глубинного максимума от величины первичной продукции

К середине 1990-х гг. интенсивность хозяйственной деятельности человека снизилась, сократилось поступление биогенных веществ с речными стоками [Мее, 1992; Yunev et al., 2007], что способствовало дистрофикации и снижению уровня эвтрофирования. Интенсивность процесса первичного продуцирования фитопланктона составляла 400 г С/м²·год в начале 1980-х гг., а затем постепенно снижалась в 1990-х годах до 140 г С/м²·год и стабилизировалась вплоть до настоящего времени (Рисунок 3.9). Это привело к тому, что, начиная с середины 1990-х гг. до середины 2000-х гг., кислород стал меньше расходоваться, его концентрации в слое ниже ХПС стали возрастать и составили в среднем 138 ± 33 мкмоль/л (на $\sigma_t = 15,0$ кг/м³) (Рисунки 3.2, б, 3.3, Таблица 3.1). В свою очередь концентрации нитратов в слое глубинного максимума снизились до 4,5 ± 0,5 мкмоль/л (Рисунки 3.10,

3.11), что свидетельствует о снижении уровня эвтрофирования Черного моря. В период с середины 1990-х до середины 2000-х гг. концентрации сероводорода вблизи верхней границы анаэробной зоны (σ_t = 16,4 кг/м³) перестали увеличиваться, что также свидетельствует о снижении вертикального потока органического вещества, поступающего из аэробной зоны (Рисунок 3.12).

По нашим оценкам, начиная с середины 2000-х гг. и до настоящего интенсивность процесса первичного времени, продуцирования стабилизировалась, величина годовой первичной продукции изменялась незначительно и составляла 100 ± 8 г С/м² год (Рисунок 3.9). Концентрации сероводорода в верхней части анаэробной зоны также изменялись в узких пределах и составляли 21 ± 2 мкмоль/л (Таблица 3.3), что свидетельствует о стабильности потока органического вещества. Концентрации нитратов в их глубинном максимуме продолжали снижаться и практически достигли уровня до начала интенсивной эвтрофикации – 3 ± 0.7 мкмоль/л (Рисунки 3.10, 3.11). В то же время, начиная с середины 2000-х гг., концентрации кислорода в слое основного пикноклина стали сокращаться и достигли уровня еще меньшего, чем в период интенсивной эвтрофикации Черного моря в 1980-х гг. – 105 ± 22 мкмоль/л на глубине условной плотности $\sigma_t = 15,0$ кг/м³ (Рисунки 3.2, в, 3.3).

Таким образом, имеющиеся данные об изменении величины первичной продукции и вертикальном распределении нитратов в слое основного пикноклина, а также данные о концентрации сероводорода в верхней части анаэробной зоны показывают, что в последние 20 лет биогеохимические процессы характеризуются постоянством и невысокой интенсивностью по сравнению с периодом эвтрофикации 1980-х гг. Из этого следует, что изменения распределения кислорода в современный период должны в значительной степени определяться изменениями интенсивности вентиляции вод, в первую очередь в зимний период.

4.2 Изменение характеристик холодного промежуточного слоя, как основного источника кислорода в воды основного пикноклина Черного моря

Воды ХПС являются основным источником кислорода для глубинных слоев моря. Запас кислорода в ХПС, в свою очередь, зависит от интенсивности зимней конвекции, когда охлажденные, плотные, богатые кислородом воды опускаются до глубин залегания соответствующих плотностей. В соответствии с физическим законом растворимости газов следует ожидать, что при понижении температуры ХПС концентрации кислорода в этом слое должны увеличиваться.

Изменчивость температуры и интенсивности вентиляции ХПС имеет многолетнюю динамику. Так называемые теплые периоды чередуются с холодными [Титов, 2003a; Титов, 2003b; Полонский и др., 2013; Miladinova et al., 2017; Akpinar et al., 2017; Белокопытов, 2017]. Это оказывает влияние на содержание кислорода в слое основного пикноклина.

За исследованный нами период было выделено четыре этапа, когда происходили изменения термических характеристик ХПС, а также изменения трофического уровня бассейна.

В первый доэвтрофикационный период 1960–1979 гг. термические характеристики ХПС колебались незначительно относительно среднемноголетних значений [Белокопытов, 2017], температура ядра ХПС изменялась в пределах 7–7,75°С (Рисунок 3.7, в), гидрохимическая структура Черного моря находилась в относительном равновесии [Konovalov and Murray, 2001].



Рисунок 4.2 – Зависимость концентрации кислорода от температуры в ядре ХПС для различных периодов

В период эвтрофикации 1980–1992 гг. температура ядра ХПС снижалась и изменялась в пределах 6,25–7,5°С (Рисунок 3.7, в), интенсивность вентиляции ХПС увеличилась в результате холодных зим [Титов, 2003b]. Зависимость концентрации кислорода от температуры в ядре ХПС является статистически незначимой, коэффициент корреляции Пирсона r = -0,07 (Рисунок 4.2). Это говорит о том, что изменения концентрации кислорода определяются не изменениями растворимости. В этот период основным процессом, определяющим изменения концентрации кислорода в слое основного пикноклина, является процесс его расходования на окисление органического вещества. И даже увеличенный поток кислорода в результате интенсификации вентилирования ХПС не смог компенсировать его расходования.

В период дистрофикации 1993–2005 гг. температура ядра ХПС начинает повышаться по сравнению с предыдущим периодом и изменяется в пределах 7–7,5°С (Рисунок 3.7, в). Как и в предыдущий период, зависимость концентрации кислорода от температуры является статистически незначимой, коэффициент корреляции Пирсона г = -0,09 (Рисунок 4.2), что свидетельствует о сокращении физического потока кислорода из ХПС. Трофический уровень глубоководной части Черного моря снижается в результате сокращения потока органического вещества, что способствует сокращению расходования кислорода в слое основного пикноклина. Наблюдается тенденция увеличения концентрации кислорода в слое основного пикноклина по сравнению с периодом эвтрофикации (Таблица 3.1). Данный период можно назвать переходным от периода эвтрофикации к современному периоду.

В современный период 2007–2019 гг. температура ядра ХПС продолжает повышаться и изменяется в пределах 7,5–8,5°С (Рисунок 3.7, в). В данный период наблюдаются теплые зимы, что приводит к сокращению интенсивности вентиляции ХПС, его температура редко опускается ниже 8°С [Белокопытов, 2017], поэтому запас кислорода в ХПС значительно ниже по сравнению с предыдущими периодами. Потепление ХПС и снижение интенсивности его вентиляции приводит к значительному сокращению физического потока кислорода в слой основного пикноклина. В данный период наблюдается статистически значимая (r = -0,6, p = 0,05) обратная корреляционная зависимость концентрации кислорода от температуры в слое ядра ХПС (Рисунок 4.2). Это свидетельствует о том, что в современный период концентрация кислорода в слое основного пикноклина определяется физическими процессами растворимости газа в воде.

По данным многолетних исследований изменения гидрологической структуры [Подымов и др., 2021; Stanev et al., 2019; Полонский и др., 2013], в последние два десятилетия в Черном море происходит увеличение температуры воды в верхних слоях. Это сказывается на интенсивности вентиляции ХПС, его холодозапас снижается [Capet et al., 2020], а значит ХПС содержит меньше кислорода, что сокращает его поток в слой основного пикноклина. Теплые воды не способны опуститься достаточно глубоко, это приводит к тому, что изолинии плотности поднимаются ближе к поверхности (Рисунок 4.3). Например, изопикническая поверхность $\sigma_t = 15.8$ кг/м³, ниже которой начинается субкислородная зона, за последние 15 лет поднялась на 30 м со 135 м в 2004 г. до 105 м в 2020 г. На Рисунке 4.4 показана статистически значимая обратная зависимость значений условной плотности, на которых залегает верхняя граница субкислородной зоны, от температуры в ядре ХПС. Коэффициент корреляции Пирсона r = -0.62 (p = 0.05), это свидетельствует о том, что увеличение температуры ХПС приводит к поднятию к поверхности границы аэробной зоны.

Слабая вентиляция ХПС приводит к тому, что запасы кислорода глубинных слоев постепенно истощаются, расходуясь на окисление поступающего из верхних слоев органического вещества. Это приводит к поднятию верхней границы субкислородной зоны, принятой за оксигену 10 мкмоль/л, на горизонты с меньшими значениями условной плотности.



Рисунок 4.3 – Многолетние изменения положения изопикнических поверхностей относительно глубины



Рисунок 4.4 – Зависимость значений условной плотности на границе субкислородной зоны от температуры в ядре ХПС

4.3 Межгодовые изменения потоков кислородав водах глубоководной части Черного моря

Профили вертикальных потоков кислорода и скорости потребления/продукции кислорода были рассчитаны по средним профилям вертикального распределения кислорода, с учетом коэффициентов диффузии и скорости адвекции (Рисунок 2.5, б) по Уравнениям (2.2) и (2.3).

Чтобы проследить межгодовую динамику и выявить изменения, происходящие в экосистеме черноморского бассейна, потоки кислорода и скорости потребления/продукции кислорода были разделены на три периода: 1) 1980–1992 гг. – период эвтрофикации; 2) 1993–2005 гг. – период дистрофикации; 3) 2007–2019 гг. – современный период. На Рисунке 4.5 представлены характерные профили для каждого из представленных периодов. Все полученные профили потоков кислорода можно разделить на два типа. Для первого типа характерно постепенное увеличение потока кислорода с глубиной до максимального значения и дальнейшее его снижение. Для второго типа характерно постепенное снижение потока с глубиной без какого-либо максимума. Профили продукции/потребления кислорода также можно разделить на два типа. Для первого типа характерно наличие двух пиков – продукции и потребления. У второго типа, как правило, отсутствует максимум продукции кислорода.

Для периода эвтрофикации 1980–1992 гг. характерен достаточно интенсивный поток кислорода, который убывает с глубиной (Рисунок 4.5, а). При этом потребление кислорода преобладает над его продукцией во всем слое пикноклина, начиная с глубины залегания условной плотности $\sigma_t = 14,6$ кг/м³, практически сразу после ядра ХПС, поскольку поток органического вещества очень высокий (Рисунок 4.5, б). Т.е. в период эвтрофикации физические процессы поступления кислорода не могут компенсировать действие химико-биологических процессов его расходования.



Рисунок 4.5 – Профили вертикальных потоков (а) и скорости потребления/продукции кислорода (б) для различных периодов

Несмотря на экстремально холодные зимы начала 1990-х гг., которые привели к тому, что физический поток кислорода значительно возрос в начале периода дистрофикации в 1993 г. (Рисунок 4.5, а), его потребление остается достаточно высоким и начинает преобладать над продукцией на глубине условной плотности $\sigma_t = 15,4 \text{ кг/м}^3$ (Рисунок 4.5, б), т.к. поток органического вещества остается еще достаточно интенсивным. К концу периода дистрофикации (профиль 2004 г. на Рисунке 4.5) наблюдается сокращение потока кислорода. Характер профиля потребления/продукции кислорода не потребление изменяется, однако начинает преобладать уже на изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,2 \text{ кг/м}^3$.

Для современного периода 2007–2019 гг. характерно дальнейшее снижение потока кислорода и его убывание с глубиной за счет снижения интенсивности вентиляции вод и повышения температуры ядра ХПС (Рисунок 4.5). Продукция кислорода сокращается, также как и потребление, что вызвано как слабым потоком органического вещества в слой основного пикноклина, так и малым его запасом в слое ХПС, т.е. в этот период преобладающими процессами, определяющими содержание кислорода, становятся физические процессы вентиляции вод.

4.4 Запас кислорода в слое основного пикноклина

Запас кислорода в слое основного пикноклина определяется соотношением направленного из ХПС потока кислорода, обусловленного интенсивностью вентиляции в зимний период года, и скорости расходования кислорода на окисление органического вещества, поступающего в результате первичного продуцирования фитопланктона.

Зависимость концентрации кислорода от температуры является практически линейной (Рисунок 4.6). Для периода до начала активной эвтрофикации 1960–1970-х гг. характерно относительно стабильное состояние, когда его содержание определялось физическими процессами

вентилирования вод. Затем начинается переход системы в другое состояние, характерное для периода эвтрофикации 1980-х – начала 1990-х гг. В этот период наблюдались нормальные, сильные и очень сильные условия вентиляции ХПС (Рисунок 1.10), что способствовало увеличению его холодозапаса. Это должно было привести к увеличению вертикального потока кислорода в глубинные слои, однако, из-за интенсификации потока органического вещества в результате антропогенной деятельности этого не произошло. На Рисунке 4.5, а отражены изменения вертикального потока кислорода в период интенсивной эвтрофикации. Величина вертикального потока кислорода в интервале условной плотности $\sigma_t = 14,8-15,6$ кг/м³ колебалась в пределах 4-7·10¹¹ моль/год. Несмотря на интенсивный поток кислорода, происходит его интенсивное потребление на глубинах залегания условной плотности $\sigma_t = 15,2-16,0$ кг/м³. Это отражается на положении границы аэробной зоны (Рисунок 3.4), которая поднялась с глубины залегания условной плотности $\sigma_t = 15,95$ кг/м³ на глубину условной плотности $\sigma_t = 15,6$ кг/м³. Снижение запаса кислорода свидетельствует об увеличении потока органического эвтрофикации оседающего вещества В результате черноморской экосистемы, поскольку значения температуры в этот период свидетельствуют об интенсивной вентиляции вод [Tuğrul et al., 2014].

Период дистрофикации 1993–2005 гг. характеризуется снижением интенсивности обновления ХПС, увеличением его температуры, а также сокращением потока органического вещества в слой основного пикноклина. Т.е. система стала возвращаться к исходному состоянию по уровню первичной продукции, однако содержание кислорода остается низким по сравнению с тем, которое наблюдалось в период до эвтрофикации (Рисунок 4.6). Такие низкие концентрации кислорода определяются слабым вентилированием вод.

Таким образом, в период дистрофикации преобладающими процессами, которые определяют содержание кислорода в слое основного пикноклина, становятся физические процессы вентилирования вод.



Рисунок 4.6 – Т-О-диаграмма вод Черного моря на глубине залегания средней части основного пикноклина (σ_t = 15,4 кг/м³) по многолетним данным [Масевич и Коновалов, 2022]

Начиная с 2000-х гг. поток органического вещества, продуцируемого фитопланктоном, стабилизировался, величина годовой первичной продукции колеблется в узких пределах (100 ± 8 г С/м²·год) (Рисунок 3.9). Однако в этот период наблюдается слабое обновление вод ХПС, температура его ядра начинает возрастать (Рисунок 3.7, в), а уровень холодозапаса и интенсивность вентиляции снижается. Для 2017–2019 гг. характерно продолжающееся увеличение температуры ядра ХПС, которая превысила значение 8°С. Начиная 2015 г. по данным наблюдений ХПС, выделяемый по изотерме 8°С, был полностью разрушен [Akpinar et al., 2017]. Для 2010 г. характерно самое низкое содержание кислорода (5 мкмоль/л) в средней части основного пикноклина (σ_t = 15,4 кг/м³) при высоких значениях температуры в этом слое (Рисунок 4.6).

Однако, начиная с 2010 г., наблюдается постепенный рост содержания кислорода в средней части основного пикноклина. Концентрация кислорода увеличивается с 5 мкмоль/л в 2010 г. до 60 мкмоль/л в 2019 г. (Рисунок 4.6), несмотря на продолжающееся увеличение температуры в этом слое вод моря. Более того, данные современного периода о содержании кислорода указывают на то, что Черное море как единая система приближается по своим характеристикам к состоянию, характерному для периода до начала эвтрофикации в начале 1970-х гг. Из этого следует, во-первых, что в Черном море заканчивается процесс дистрофикации, элиминирующий результат антропогенной эвтрофикации, а во-вторых, что динамика кислорода в водах моря в современный период определяется интенсивностью и динамикой гидродинамических процессов вентиляции вод [Масевич и Коновалов, 2022].

Выводы к разделу 4

Изучены процессы, определяющие межгодовую изменчивость распределения кислорода в глубоководной части Черного моря.

Расходование кислорода определяется количеством поступающего органического вещества из верхних слоев. Выполненные расчеты величины годовой первичной продукции указывают на то, что интенсивность потока органического вещества в современный период стала значительно ниже по сравнению с периодом активной эвтрофикации Черного моря. Это подтверждают данные о снижении концентрации нитратов в слое основного пикноклина, а также практически неизменные значения концентрации сероводорода вблизи границы анаэробной зоны. Однако, несмотря на постоянство и невысокую интенсивность биогеохимических процессов, концентрации кислорода в слое основного пикноклина в современный период ниже, чем до начала активной эвтрофикации Черного моря.

Анализ межгодовых изменений потока и продукции/потребления кислорода позволил выявить наличие двух типов профилей. Для первого типа потока кислорода характерно постепенное увеличение с глубиной до максимального значения на горизонтах $\sigma_t = 15,2-15,4$ кг/м³ и дальнейшее его снижение до горизонтов $\sigma_t = 15,8-15,9$ кг/м³. Для второго типа характерно постепенное снижение потока с глубиной без какого-либо максимума. Профили продукции/потребления кислорода также можно разделить на два типа. Для первого типа характерно наличие двух пиков – продукции и потребления. У второго типа, как правило, отсутствует максимум продукции кислорода.

Установлено, что в период 1993–2005 гг. поток кислорода увеличился по сравнению с периодом 1980–1991 гг., что вызвано сокращением количества поступающего органического вещества в слой основного пикноклина. В современный период 2007–2019 гг. поток кислорода в глубинные слои сокращается, что обусловлено увеличением температуры ХПС и снижением интенсивности его вентиляции.

Таким образом, можно сказать, что в Черном море заканчивается период восстановления после интенсивной эвтрофикации, вызванной антропогенной деятельностью. Динамика кислорода в водах моря в современный период определяется изменчивостью гидродинамических процессов вентиляции вод.

Результаты исследований, представленные в четвертом разделе работы, опубликованы в статьях [Видничук и Коновалов, 2021; Масевич и Коновалов, 2022], тезисах и материалах конференций [Konovalov et al., 2019; Видничук и Коновалов, 2020; Видничук и Коновалов, 2021].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена изучению процессов, определяющих межгодовые изменения распределения кислорода в водах глубоководной части Черного моря в современный период, в сравнении с предыдущими периодами эволюции биогеохимической струуктуры вод моря. Межгодовые изменения концентрации кислорода обусловлены совокупным действием изменения физического потока кислорода в результате различных условий вентиляции верхних слоев вод, а также количества поступающего образованного органического вещества, результате первичного В продуцирования фитопланктона. Именно эти процессы определяют баланс поступления и расходования кислорода в глубинных слоях вод.

Основные научные результаты представленной работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. B 14-ти научно-исследовательских экспедициях при непосредственном участии автора были получены натурные данные о пространственном распределении концентрации кислорода и сероводорода в глубоководной части Черного моря. Это позволило пополнить базу данных современными данными. Также был обработан и подготовлен к анализу исторических экспедиционных массив данных 0 пространственном распределении гидрологических И гидрохимических параметров (температуре, солености, условной плотности, концентрации кислорода, сероводорода, нитратов, величины первичной продукции).

2. Проанализированы межгодовые изменения концентрации кислорода в глубоководной части Черного моря в разных слоях основного пикноклина аэробной зоны. Выделено четыре периода, отличающихся условиями вентиляции верхних интенсивностью слоев моря И поступления органического вещества в слой основного пикноклина: 1) начальный период, когда поток органического вещества низкий и термохалинные условия не отличаются от среднемноголетних значений; 2) период эвтрофикации, отличающийся увеличенным потоком органического вещества И интенсификацией процессов вентиляции вод; 3) период дистрофикации, для которого характерно сокращение потока органического вещества и начало увеличения температуры верхних слоев вод; 4) современный период, когда трофический уровень бассейна невысок, однако наблюдается повышение температуры верхних слоев вод и снижение интенсивности их вентиляции.

3. Показано, что концентрация кислорода снижается во всех слоях основного пикноклина. Выявлена динамика межгодовой изменчивости концентрации кислорода. На горизонте верхней границы оксиклина (σ_t = 14,6 кг/м³) концентрация кислорода в период до эвтрофикации составляла 275 мкмоль/л, в период эвтрофикации концентрация кислорода в среднем составляла 229 ± 15 мкмоль/л, в период дистрофикации – 241 ± 34 мкмоль/л, в современный период – 194 ± 25 мкмоль/л. В центральной части оксиклина (σ_t = 15,0 кг/м³) концентрация кислорода в период до эвтрофикации составляла 185 мкмоль/л, в период эвтрофикации – в среднем составляла 127 ± 15 мкмоль/л, в период дистрофикации – в среднем составляла 127 ± 15 мкмоль/л, в период дистрофикации – 138 ± 33 мкмоль/л, в современный период – 105 ± 22 мкмоль/л. В нижней части оксиклина (σ_t = 15,4 кг/м³) концентрация кислорода в период до эвтрофикации составляла 105 мкмоль/л, в период – 105 ± 21 мкмоль/л. В нижней части оксиклина (σ_t = 15,4 кг/м³) концентрация кислорода в период до эвтрофикации составляла 105 мкмоль/л, в период – 105 ± 21 мкмоль/л. В нижней части оксиклина (σ_t = 15,4 кг/м³) концентрация кислорода в период до эвтрофикации составляла 105 мкмоль/л, в период эвтрофикации – 138 ± 33 мкмоль/л, в современный период – 105 ± 21 мкмоль/л. В нижней части оксиклина (σ_t = 15,4 кг/м³) концентрация кислорода в период до эвтрофикации составляла 105 мкмоль/л, в период эвтрофикации – 138 ± 33 мкмоль/л, в период моль/л, в период з втрофикации – 138 ± 33 мкмоль/л, в период концентрация кислорода в период до эвтрофикации составляла 105 мкмоль/л, в период з втрофикации составляла 105 мкмоль/л, в период эвтрофикации – 138 ± 33 мкмоль/л, в период з втрофикации – 51 ± 19 мкмоль/л, в современный период – 36 ± 13 мкмоль/л.

Таким образом, в период эвтрофикации 1980–1992 гг. концентрации кислорода во всем слое пикноклина снизились в среднем на 45–65 мкмоль/л по сравнению с доэвтрофикационным периодом, что было вызваю увеличением потока органического вещества, на окисление которого расходовался кислород. При этом интенсификация процессов вентилирования ХПС и увеличение потока кислорода из верхних слоев не смогли компенсировать его расходование. В период дистрофикации 1993–2005 гг. концентрации кислорода во всей толще пикноклина увеличились в среднем на 10–15 мкмоль/л. Это было вызвано снижением потока органического вещества, что привело к снижению скорости расходования кислорода. В современный период 2007–2019 гг. концентрации кислорода во всей толще пикноклина спериодования кислорода.

дистрофикации. Такие изменения были вызваны значительным увеличением температуры верхних слоев моря и снижением интенсивности вентиляции ХПС.

4. Проведена изменений поступления оценка межгодовых органического вещества в глубинные слои вод. Выполнен расчет величины первичной продукции на основе данных о поверхностной концентрации хлорофилла а. Показано, что в 1981–1982 гг. величина первичной продукции достигала значений 400 г С/м²·год, тогда как в 1960-е гг. она изменялась в пределах 40–63 \pm 18 г С/м² год, а в 1970-е гг. составляла 220–250 г С/м² год. Во второй половине 1980-х годов наблюдалось снижение величин первичной продукции. Начиная с 1985 г. и до 1995 г. величина первичной продукции колебалась в пределах 100–180 г С/м² год и в среднем составляла 140 г С/м² год. С 1998 г. и по настоящее время величина первичной продукции находится на уровне ~100 г С/м²·год. Это в 2,5 раза выше средней величины первичной продукции для первой половины 1960-х годов, но в 4 раза ниже максимальной величины первичной продукции, наблюдавшейся в 1981–1982 гг. Таким образом, весь диапазон величин предполагает 10-ти кратное изменение интенсивности первично-продукционных процессов в Черном море за рассматриваемый период.

5. Проанализированы межгодовые изменения концентрации нитратов в слое их глубинного максимума, как показателя разложения оседающего органического вещества. Период эвтрофикации 1984–1991 гг. характеризуется высокой концентрацией нитратов в слое их глубинного максимума, в среднем составляющей $7 \pm 1,3$ мкмоль/л, что в 4 раза превышает концентрацию нитратов, наблюдающуюся в 1969 г. до начала активной эвтрофикации. В период дистрофикации 1992–2004 гг. концентрация нитратов в слое их максимума снизилась по сравнению с предыдущим периодом и в среднем составляла $4,5 \pm 0,5$ мкмоль/л. Для современного периода 2013-2019 гг. характерно дальнейшее снижение концентрации нитратов в слое их глубинного максимума, в среднем для периода она составляет $3 \pm 0,7$ мкмоль/л. Таким образом, можно сказать, что глубинный максимум нитратов

имеет тенденцию к сокращению и на современном этапе практически достиг уровня значений доэвтрофикационного периода.

6. Проанализированы межгодовые изменения концентрации сероводорода в верхней части сероводородной зоны, как показателя потока органического вещества в глубинные слои вод. В период 1964–1978 гг. концентрации сероводорода в среднем составляли 11 ± 2 мкмоль/л, причем выделить статистически достоверный тренд изменения не удалось. Начиная с 1980-го года и до середины 2000-х гг. концентрации сероводорода стали возрастать и в среднем для этого периода составили 19 ± 3 мкмоль/л. В период 2007–2019 гг. концентрация сероводорода стабилизировалась и составила в среднем 21 ± 2 мкмоль/л, статистически достоверный тренд изменения концентрации сероводорода в этот период отсутствует, что свидетельствует о том, что поток органического вещества из аэробной зоны стабилизировался, а система находится вблизи равновесного состояния.

7. Поступление кислорода в глубинные слои обусловлено физическими процессами вентилирования водной толщи. По литературным данным рассмотрены межгодовые изменения температуры и вентиляции ХПС, как основного источника поступления кислорода. За последние 40 лет температура ядра ХПС возросла и в последнее десятилетие превысила 8°С. Интенсивность вентиляции глубинных слоев снижается, уровень холодозапаса ХПС падает. Это приводит к сокращению вертикальных потоков кислорода в глубинные слои в период 2007–2019 гг., его концентрации в слое основного пикноклина снижаются, по сравнению с периодом дистрофикации.

8. Анализ соотношения роли биолого-химических и физических процессов в динамике кислорода показал, что на современном этапе в экосистеме глубоководной части черноморского бассейна произошел «системный» сдвиг, обусловленный снижением интенсивности гидродинамических процессов вентилирования вод из-за потепления поверхностных вод моря.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Агатова, А.И. Органическое вещество в морях России / А.И.
 Агатова. – М.: ВНИРО, 2017. – 260 с.

Агатова, А.И. Пространственно-временная изменчивость органического вещества в прибрежных экосистемах кавказского шельфа Черного моря / А.И. Агатова, Н.В. Аржанова, Н.М. Лапина, Н.А. Торгунова, Д.В. Красюков // Океанология. – 2005. – Т. 45. – №5. – С. 670–677.

3. Агатова, А.И. Органическое вещество в водах северо-восточной части Черного моря / А.И. Агатова, Н.М. Лапина, Н.И. Торгунова // Морские биологические исследования: достижения и перспективы. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2016. – Т. 2. – С. 212–215.

4. Айзатулин, Т.А. Математическое моделирование динамики сероводородной зоны в Черном море. Анализ влияния интенсивности потребления кислорода, мощности источников сероводорода и вертикального обмена / Т.А. Айзатулин, А.В. Леонов // Водные ресурсы. – 1990. – №1. – С. 95–110.

5. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин. – Л.: Гидрометеоиздат, 1953. – 297 с.

6. Алекин, О.А. Химия океана / О.А. Алекин, Ю.И. Ляхин. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 343 с.

7. Андрусов, Н.И. Предварительный отчет об участии в Черноморской глубокомерной экспедиции / Н.И. Андрусов // Известия Русского географического общества. – 1890. – Т. 26. – Вып. 2. – С. 380–409.

Архив Giovanni. – https://giovanni.sci.gsfc.nasa.gov (дата обращения 10.03.2020)

 Безбородов, А.А. Связь границы сероводородной зоны с плотностной структурой вод в Черном море / А.А. Безбородов // Доклад АНУ, сер. Б. – 1990. – 12. – С. 3–7. 10. Безбородов, А.А. Тонкая геохимическая структура зоны взаимодействия аэробных и анаэробных вод в Черном море / А.А. Безбородов // Комплексные океанографические исследования Черного моря. – Севастополь: МГИ АН УССР. – 1989. – С. 131–152.

 Безбородов, А.А. Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод / А.А. Безбородов, В.Н. Еремеев. – Севастополь: АН Украины, Морской гидрофизический институт, 1993. – 299 с.

Белокопытов, В.Н. Климатические изменения гидрологического режима Черного моря [Текст]: дис. док. геогр. наук : 25.00.28 : защищена 19.12.17 : утв. 21.12.17 / Белокопытов Владимир Николаевич. – Севастополь, 2017 г. – 377 с.

Белокопытов, В.Н. Межгодовая изменчивость обновления вод холодного промежуточного слоя Черного моря в последние десятилетия / В.Н. Белокопытов // Морской гидрофизический журнал. – 2010. – Вып. №5. – С. 33–41.

14. Белокурова, Н.И. Гидрометеорологическая характеристика
Черного моря / Н.И. Белокурова, Д.К. Старов. – Л.: Гидрометеоиздат, 1946. –
205 с.

15. Беляев, В.И. О связи распределения сероводорода в Черном море с вертикальным переносом его вод / В.И. Беляев // Океанология. – 1974. – 14.
– №3. – С. 421–425.

Беляев, В.И. Математическая модель экосистемы сероводородной зоны Черного моря / В.И. Беляев, Е.Е. Совга // Морской гидрофизический журнал. – 1991. – №6. – С. 42–54.

17. Блатов, А.С. Изменчивость гидрофизических полей Черного моря
/ А.С. Блатов, Н.П. Булгаков, В.А. Иванов и др. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. –
239 с.

18. Вареник, А.В. Вклад атмосферных осадков в поступление биогенных элементов в районе Крымского побережья / А.В, Вареник, С.К. Коновалов // Закономерности формирования и воздействия морских,

атмосферных опасных явлений и катастроф на прибрежную зону РФ в условиях глобальных климатических и индустриальных вызовов («Опасные явления – III») / Материалы III Международной научной конференции памяти члена-корреспондента РАН Д.Г. Матишова (г. Ростов-на-Дону, 15-19 июня 2021 г.). – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН. – 2021. – С. 253–256.

19. Вареник, А.В. Оценка влияния атмосферных выпадений на продуктивность поверхностного слоя вод Черного моря / А.В. Вареник, Н.А. Орехова // Моря России: Год науки и технологий в РФ – Десятилетие наук об океане ООН / Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 20–24 сентября 2021 г. – Севастополь: ФГБУН ФИЦ МГИ. – 2021. – С. 368–369.

20. Видничук, А.В. Анализ состояния субкислородной зоны Черного моря по экспедиционным данным 2018 г. / А.В. Видничук, С.И. Кондратьев // Моря России: фундаментальные и прикладные исследования. / Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 23–28 сентября 2019 г. – Севастополь: ФГБУН ФИЦ МГИ. – 2019. – С. 54–56.

21. Видничук, А.В. Особенности вертикального распределения кислорода и сероводорода в Черном море в 2015 – 2016 гг. по экспедиционным данным Морского гидрофизического института / А.В. Видничук, С.И. Кондратьев, С.К. Коновалов // Моря России: наука, безопасность, ресурсы / Тезисы докладов научной конференции. – г. Севастополь, 3 – 7 октября 2017 г. – Севастополь: ФГБУН МГИ. – 2017. – С. 160–162.

22. Видничук, А.В. Состояние субкислородной и сероводородной зон Черного моря на современном этапе / А.В. Видничук, С.И. Кондратьев, С.К. Коновалов // Морские исследования и рациональное природопользование: Материалы молодежной научной конференции, г. Севастополь, 19-23 сентября 2018 г. [Электронный ресурс]. – Москва: МГУ. – 2018. – С. 96–98.

23. Видничук, А.В. Изменение кислородного режима глубоководной части Черного моря за период 1980–2019 годы / А.В. Видничук, С.К.

Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37. – № 2. – С. 195–206. – DOI:10.22449/0233-7584-2021-2-195-206.

24. Видничук, А.В. Изменение кислородного режима глубоководной части Черного моря по многолетним данным / А.В. Видничук, С.К. Коновалов // Моря России: Год науки и технологий в РФ – Десятилетие наук об океане ООН: тезисы докладов Всероссийской научной конференции, г. Севастополь, 20-24 сентября 2021 г. – Севастополь : ФГБУН ФИЦ МГИ. – 2021. – С. 372–373.

25. Видничук, А.В. Оценка изменений концентрации сероводорода в анаэробной зоне Черного моря по многолетним данным / А.В. Видничук, С.К. Коновалов // Моря России: методы, средства и результаты исследований / Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 24–28 сентября 2018 г. – Севастополь: ФГБУН МГИ. – 2018а. – С. 123–125.

26. Видничук, А.В. Оценка многолетних изменений характеристик холодного промежуточного слоя как источника кислорода в водах Черного моря / А.В. Видничук, С.К. Коновалов // Комплексные исследования Мирового океана. Материалы V Всероссийской научной конференции молодых ученых, г. Калининград, 18-22 мая 2020 г. [Электронный ресурс]. – Калининград: АО ИО РАН. – 2020. – С. 361–362.

27. Видничук, А.В. Пространственно-временные особенности распределения кислорода в прибрежных районах Крыма / А.В. Видничук, С.К. Коновалов // Актуальные вопросы рыболовства, рыбоводства (аквакультуры) и экологического мониторинга водных экосистем: материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства. Ростов-на-Дону, 11–12 декабря 2018 г., ФГБНУ «АзНИИРХ». Ростов-н/Д.: Изд-во ФГБНУ «АзНИИРХ». – 2018b. – С. 274–278.

28. Виноградов, М.Е. Влияние изменений плотности воды на распределение физических, химических и биологических характеристик

экосистемы пелагиали Черного моря / М.Е. Виноградов, Ю.Р. Налбандов // Океанология. – 1990. – 30. – № 5. – С. 769–777.

Сидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том 04. Черное море. Выпуск 1. Гидрометеорологические условия. / под ред. А.И. Симонова,
 Э.Н. Альтмана. – СПб: Гидрометеоиздат, 1991. – 427 с.

30. Деев, М.Г. Уровень как индикатор изменения состояния Мирового океана / М.Г. Деев // География. Первое сентября [Электронный ресурс]. –
2010. – № 6. – Режим доступа: https://geo.1sept.ru/view_article.php?ID=201000604.

 Демидов, А.Б. Сезонная изменчивость и оценка годовых величин первичной продукции фитопланктона в Черном море / А.Б. Демидов // Океанология. – 2008. – Т. 48. – № 5. – С. 718–733.

32. Денисов, В.И. Потоки взвешенного вещества в области шельфа Чёрного моря (итоги 20-летних исследований) / В.И. Денисов, С.Я. Черноусов // Геология морей и океанов. Материалы XVII Международной конференции (Школы) по морской геологии. – М.: ГЕОС. – 2007. – Т. III. – С. 23–25.

33. Еремеев, В.Р. Роль потоков кислорода, сульфидов, нитратов и аммония в формировании гидрохимической структуры основного пикноклина и анаэробной зоны Черного моря / В.Р. Еремеев, Л.И. Иванов, С.К. Коновалов, А.С. Самодуров // Морской гидрофизический журнал. – 2001. – № 1. – С. 64– 82.

34. Еремеев, В.Н. К вопросу о формировании бюджета и закономерностях распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря / В.Н. Еремеев, С.К. Коновалов // Морской экологический журнал. – 2006. – № 3. – С. 5–30.

35. Еремеев, В.Н. Исследование формирования вертикальной структуры полей биогенных элементов в водах Черного моря методом пространственного изопикнического анализа / В.Н. Еремеев, С.К. Коновалов, А.С. Романов // Морской гидрофизический журнал. – 1996. – № 6. – С. 23–38.

36. Еремеева, Л.В. Гидрохимические исследования в 33 рейсе Научноисследовательского судна «Профессор Колесников» / Л.В. Еремеева, А.С. Романов, Е.И. Овсяный и др. – Севастополь: Препринт / НАН Украины. Морской гидрофизический институт, 1995. – 42 с.

37. Журбас, В.М. О переносе стока малых рек вдольбереговым бароклинным морским течением / В.М. Журбас, П.О. Завьялов, А.С. Свиридов и др. // Океанология. – 2011. – Т. 51. – № 3. – С. 440–449.

38. Иванов, В.А. Океанография Черного моря / В.А. Иванов, В.Н. Белокопытов. – Севастополь: НАН Украины, Морской гидрофизический институт, 2011 – 212 с.

39. Клювиткин, А.А. Взвешенное вещество и потоки осадочного материала на кислородно-бескислородном интерфейсе Черного моря / А.А. Клювиткин, А.Н. Новигатский, А.С. Филиппов, Е.В. Якушев // Геология морей и океанов: Материалы XVII Международной конференции (Школы) по морской геологии. – М.: ГЕОС. – 2007. – Т. III. – С. 31–33.

40. Книпович, Н.М. Гидрологические исследования в Черном море / Н.М. Книпович // Труды Азово-Черноморской научно-промысловой экспедиции. – М: ВНИИ Мор. Рыбного хоз-ва. – 1932. – Вып. 10. – 272 с.

41. Кондратьев, С.И. Вертикальное распределение кислорода и сероводорода в Черном море в 2016 г. / С.И. Кондратьев, А.В. Видничук // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2020а. – № 3. – С. 91–99.

42. Кондратьев, С.И. Локальная сезонная гипоксия и образование сероводорода в придонных водах Севастопольской бухты / С.И. Кондратьев, А.В. Видничук // Труды III Всероссийской конференции «Гидрометеорология и экология: достижения и перспективы развития». – СПб.: ХИМИЗДАТ. – 2019. – С. 155–160.

43. Кондратьев, С.И. Локальная сезонная гипоксия и образование сероводорода в придонных водах Севастопольской бухты в 2009–2019 годах / С.И. Кондратьев, А.В. Видничук // Экологическая безопасность прибрежной и

шельфовой зон моря. – 2020b. – № 2. – С. 107–212. – DOI:10.22449/2413-5577-2020-2-107-121.

44. Кондратьев, С.И. Особенности вертикального распределения кислорода и сероводорода в Черном море по экспедиционным данным Морского гидрофизического института в 1995–2015 годах / С.И. Кондратьев, А.В. Видничук // Морской гидрофизический журнал. – 2018. – Т. 34. – № 5. – С. 422–433. – doi: 10.22449/0233-7584-2018-5-422-433.

45. Кондратьев, С.И. Причины возникновения локальной гипоксии в водах Севастопольской бухты / С.И. Кондратьев, А.В. Видничук // Моря России: исследования береговой и шельфовой зон / Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 21–25 сентября 2020 г. – Севастополь: ФГБУН ФИЦ МГИ. – 2020. – С. 416–418.

46. Кондратьев, С.И. Положение верхней границы сероводородной зоны над бровкой шельфа Крыма по натурным данным 2015-2019 гг. / С.И. Кондратьев, А.В. Масевич, В.Н. Белокопытов // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2022. – № 3. – С. 97–107.

47. Коновалов, С.К. Субкислородная зона Черного моря: генезис и роль в формировании пространственно-временной изменчивости биогеохимической структуры вод основного пикноклина [Текст]: дис. док. геогр. наук. : 11.00.08 / Коновалов Сергей Карпович. – Севастополь. – 2001. – 258 с.

48. Коновалов, С.К. Региональные особенности, устойчивость и эволюция биогеохимической структуры вод Черного моря / С.К. Коновалов, В.Н. Еремеев // Устойчивость и эволюция океанологических характеристик экосистемы Черного моря; под ред. В.Н. Еремеева, С.К. Коновалова; НАН Украины, Морской гидрофизический институт. – Севастополь. – 2012. – С. 273–299.

49. Коновалов, С.К. Окислительно-восстановительные условия и процессы на границе с донными отложениями / С.К. Коновалов, Н.А. Орехова, А.В. Видничук // Моря России: методы, средства и результаты исследований /

Тезисы докладов всероссийской научной конференции. – г. Севастополь, 24– 28 сентября 2018 г. – Севастополь: ФГБУН МГИ. – 2018. – С. 19–20.

50. Копелевич, О.В. Разработка и использование региональных алгоритмов для расчета биооптических характеристик морей России по данным спутниковых сканеров цвета / О.В. Копелевич, В.И. Буренков, С.В. Шеберстов // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2006. – Т. 3. – № 2. – С. 99–105.

51. Кривенко, О.В. Восходящий и регенерационный потоки неорганических соединений азота и фосфора в глубоководной области Черного моря / О.В. Кривенко, А.В. Пархоменко // Журнал общей биологии. – 2014. – Т. 75. – № 5. – С. 394–408.

52. Кривошея, В.Г. Межгодовая изменчивость обновления холодного промежуточного слоя Черного моря / В.Г. Кривошея, И.М. Овчинников, А.Ю. Скирта // Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря; под ред. А.Г. Зацепин, М.В. Флинт. – М.: Наука. – 2002. – С. 27–39.

53. Кукушкин, А.С. Изменчивость содержания взвешенного органического вещества в верхнем слое в глубоководной части Черного моря / А.С. Кукушкин // Океанология. – 2014. – Т. 54. – С. 646–658. – DOI: 10.7868/S0030157415020094.

54. Кукушкин, А.С. Оценка применимости спутниковых данных для исследования изменчивости содержания взвешенного органического вещества в поверхностном слое Черного моря / А.С. Кукушкин, А.В. Пархоменко // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2018. – Т. 15. – № 1. – С. 195–205. – DOI:10.21046/2070-7401-2018-15-1-195-205.

55. Леонов, А.В. Математическое моделирование динамики сероводородной зоны мелководного участка Черного моря и анализ краткосрочной изменчивости химико-динамических характеристик / А.В. Леонов, Т.А. Айзатулин // Водные ресурсы. – 1995. – Т. 22. – №2. – С. 163–178.

56. Масевич, А.В. Динамика содержания кислорода в период дистрофикационных процессов в Черном море / А.В. Масевич, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2022. – Т. 38. – № 1. – С. 85–97. – DOI:10.22449/0233-7584-2022-1-85-97.

57. Мельников, В.В. Катастрофические изменения биотопа глубоководных районов Черного моря и экосистемные сдвиги / В.В. Мельников, В.Н. Белокопытов, А.В. Масевич, Е.Ф. Васечкина // Изучение водных и наземных экосистем: история и современность / Тезисы докладов II Международной научно-практической конференции, 5–9 сентября 2022 г., Севастополь, Российская Федерация. – Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ. – 2022. – С. 120–121.

58. Методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О.К. Бордовского. – М.: Наука, 1978. – 267 с.

59. Неретин, Л.Н. К вопросу о вертикальном распределении сероводорода в глубинных слоях Черного моря / Л.Н. Неретин, И.И. Волков // Океанология. – 1995. – Т. 35. – № 1. – С. 66–71.

Пиотух, В.Б. Реакция термохалинных характеристик деятельного слоя Черного моря на зимнее выхолаживание / В.Б. Пиотух В.Б., А.Г. Зацепин, А.С. Казьмин, В.Г. Якубенко // Океанология. – 2011. – Т. 51. – № 2. – С. 232–241.

61. Подымов, О.И. Рост солености и температуры в деятельном слое северо-восточной части Черного моря с 2010 по 2020 год / О.И. Подымов, А.Г. Зацепин, В.В. Очередник // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37. – № 3. – С. 279–287. – DOI:10.22449/0233-7584-2021-3-279-287.

62. Полонский, А.Б. Десятилетняя изменчивость температуры и солености в Черном море / А.Б. Полонский, И.Г. Шокурова, В.Н. Белокопытов // Морской гидрофизический журнал. – 2013. – № 6. – С. 27–41.

63. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. – М.: Изд-во ВНИРО, 2003. – 202 с.

64. Русаков, В.Ю. Количественный и вещественный состав осаждающегося материала на северо-востоке Черного моря / В.Ю. Русаков, К.М. Шимкус, В.В. Зернова, А.Б. Исаева, В.В. Серова, А.А. Карпенко, Л.В. Демина // Океанология. – 2003. – Т. 43. – № 3. – С. 459–468.

65. Сапожников, В.В. Вертикальное распределение и оценка максимальных концентраций основных биогенных элементов в Черном море / В.В. Сапожников, М.В. Сапожников // Океанология. – 2002. – Т. 42. – № 6. – С. 831–837.

66. Система Черного моря. – М.: Научный мир, 2018. – 808 с. – DOI: 10.29006/978-5-91522-473-4.2018.

67. Скопинцев, Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря / Б.А. Скопинцев. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 336 с.

68. Современные методы гидрохимических исследований океана / Отв. ред. О.К. Бордовский, А.М. Чернякова. – М.: Институт океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР, 1992. – 201 с.

69. Сорокин, Ю.И. Продукция фотосинтеза фитопланктона в Черном море / Ю.И. Сорокин // Доклады Академии наук СССР. – 1962. – Т. 144. – №4. – С. 914–917.

70. Сорокин, Ю.И. Черное море: Природа, ресурсы / Ю.И. Сорокин. –
М.: Наука, 1982. – 217 с.

71. Станев, Е.В. Одномерная модель распространения кислорода и сероводорода в Черном море / Е.В. Станев // Морской гидрофизический журнал. – 1987. – №3. – С. 35–40.

72. Стунжас, П.А. Тонкая структура вертикального распределения кислорода в Черном море / П.А. Стунжас // Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря; под ред. А.Г. Зацепин, М.В. Флинт. – М.: Наука. – 2002. – С. 133–139.

73. Стунжас, П.А. О тонкой гидрохимической структуре редокс-зоны в Черном море по результатам измерений открытым датчиком кислорода и по

батометрическим данным / П.А. Стунжас, Е.В. Якушев // Океанология. – 2006. - Т. 46. – № 5. – С. 672–684.

74. Суетин, В.С. Концентрация пигментов фитопланктона в северозападной части Черного моря по данным измерений спутниковым цветовым сканером SZCS /B.C. Суетин, А.А. Кучерявый, В.В. Суслин, С.Н. Королев// Морской гидрофизический журнал. – 2000. – № 2. – С. 74–82.

75. Суслин, В.В. Концентрация хлорофилла-а в Черном море:
сравнение спутниковых алгоритмов/ В.В. Суслин, Т.Я. Чурилова, М.Е. Ли, С. Мончева, З.З. Финенко // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. – 2018.
– Т. 11. – № 3. – С. 64–72. – DOI:10.7868/S2073667318030085.

76. Титов, В.Б. Влияние многолетней изменчивости климатических на гидрологическую структуру и межгодовое обновление холодного промежуточного слоя в Черном море / В.Б. Титов // Океанология. – 2003а. – Т. 43. – №2. – С. 176-184.

77. Титов, В.Б. Межгодовое обновление холодного промежуточного слоя в Черном море за последние 130 лет / В.Б. Титов // Метеорология и гидрология. – 2003b. – №10. – С. 68–75.

78. Тищенко, П.Я. Сезонная гипоксия Амурского залива (Японское море) / П.Я. Тищенко, В.Б. Лобанов, В.И. Звалинский, А.Ф. Сергеев, Т.И. Волкова, А.М. Колтунов, Т.А. Михайлик, С.Г. Сагалаев, П.П.\ Тищенко, М.Г. Швецова // Известия ТИНРО. – 2011. – Т. 165. – С. 136-157.

79. Тищенко, П.Я. Ососбенности гидрохимических характеристик вод Амурского залива в июле 2008 г. / П.Я. Тищенко, Т.А. Михайлик, П.П. Тищенко, М.Г. Швецова, Е.М. Шкирникова, А.М. Колтунов, А.Ф. Сергеев, В.И. Звалинский // Вода: химия и экология. – 2013. – Т. 9. – №63. – С. 3–10.

80. Тищенко, П.Я. Гипоксия придонных вод эстуария реки Раздольная / П.Я. Тищенко, П.Ю. Семкин, П.П. Тищенко, В.И. Звалинский, Ю.А. Барабанщиков, Т.А. Михайлик, С.Г. Сагалаев, М.Г. Швецова, Е.М. Шкирникова, В.М. Шулькин // Доклады Академии Наук. – 2017. – Т. 476. – № 5. – С. 576–580. – DOI: 10.7868/S0869565217290217.

Филиппов, Д.М. Циркуляция и структура вод Черного моря / Д.М.
 Филиппов. – М.: Наука, 1968. –136 с.

Финенко, З.З. Сезонные и многолетние изменения концентрации хлорофилла в Черном море по спутниковым наблюдениям / З.З. Финенко, В.В. Суслин, И.В. Ковалева // Океанология. – Т. 54. – №5. – 2014. – С. 635–645. – DOI:10.7868/S0030157414050062.

83. Финенко, З.З.Вертикальное распределение хлорофилла и флуоресценции в Черном море / З.З. Финенко, Т.Я. Чурилова, Р.И. Ли // Морской экологический журнал. – 2005. – Т. 4. – №1. – С. 15–45.

84. Халиулин, А.Х. Банк океанографических данных Морского гидрофизического института: информационные ресурсы для поддержки исследований прибрежной зоны Черного моря / А.Х. Халиулин, Е.А. Годин, А.В. Ингеров и др. // Экологическая безопасность прибрежных и шельфовых зон моря. – Севастополь: Изд-во МГИ РАН. – 2016. – Вып. 1. – С. 90–96.

85. Хорн, Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы) / Р.Хорн. – М.: МИР, 1972. – 400 с.

Б.Г. 86. Шерстюков, Многолетние колебания температуры поверхности Мирового океана в связи с изменениями геомагнитной активности / Б.Г. Шерстюков, Ю.П. Переведенцев // Вестник ВГУ. Серия: 2020. География. Геоэкология. _ №1. C. 14-21. https://doi.org/10.17308/geo.2020.1/2656

87. Шнюков, Е.Ф. Минеральные богатства Черного моря / Е.Ф.
Шнюков, А.П. Зиборов. – Киев, 2004. – 285 с.

 Шокальский, Ю.М. Океанография / Ю.М. Шокальский. – Л.: Гидрометеоиздат, 1959. – 538 с.

89. Юнев, О.А. Вторичная эвтрофикация черноморского шельфа /
О.А. Юнев // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря.
– 2020. – № 2. – С. 80–91. – DOI:10.22449/2413-5577-2020-2-80-91.

90. Юнев, О.А. Эвтрофикация и годовая первичная продукция фитопланктона глубоководной части Черного моря / О.А. Юнев // Океанология. – 2011. – Т. 51. – № 4. – С. 658–668.

91. Юнев, О.А. Антропогенная эвтрофикация в пелагической зоне Черного моря: долговременные тренды, механизмы, последствия / О.А. Юнев, С.К. Коновалов, В. Великова. – М.: ГЕОС, 2019. – 164 с. – DOI: 10.34756/GEOS.2019.16.37827.

92. Якушев, Е.В. Современное представление о вертикальной гидрохимической структуре редокс-зоны Черного моря / Е.В. Якушев, Ю.Ф. Лукашев, В.К. Часовников, В.П. Чжу // Комплексные исследования северовосточной части Черного моря; под ред. А.Г. Зацепин, М.В. Флинт. – М.: Наука. – 2002. – С. 119–132.

93. Akpinar, A. Observing the subsurface thermal signature of the Black Sea cold intermediate layer with Argo profiling floats / A. Akpinar, B.A. Fach, T. Oguz // Deep-Sea Research Part I. – 2017. – Vol. 124. – P. 140–152. – http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2017.04.002.

94. Alkan, A. Long-Term (2001-2011) Temperature, Salinity and Chlorophyll-a Variations at a Southeastern Coastal Site of the Black Sea / A. Alkan,
B. Zengin, S. Serdar, T. Oğuz // Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences.
2013. – Vol. 13(1). – P. 57–68. – DOI: 10.4194/1303-2712-v13_1_08.

95. Belokopytov, V.N. Long-term variability of Cold intermediate layer renewal conditions in the Black Sea / V.N. Belokopytov // Ecosystem modeling as a management tool for the Black Sea; eds. L. Ivanov, T. Oguz. – NATO Science Series. – Dorderecht: Kluwer Academic Publishers. – 1998. – 2(47). – P.47–52.

96. Bologa, A.S. Distribution of planktonic primary production in the Black
Sea / A.S. Bologa, P.T. Frangopol, V.I. Vedernikov, L.V. Stelmakh, O.A. Yunev,
A. Yilmaz, T. Oguz // Environmental Degradation of the Black Sea: Challenges and
Remedies. – Netherlands: Springer. – 1999. – P. 131–145. –
https://doi.org/10.1007/978-94-011-4568-8_9.

97. Breitburg, D. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters
/ D. Breitburg, L.A. Levin, A. Oschlies, M. Grégoire, F.P. Chavez, D.J. Conley, V. Garçon, D. Gilbert, D. Gutiérrez, K. Isensee, G.S. Jacinto, K.E. Limburg, I. Montes, S.W.A. Naqvi, G.C. Pitcher, N.N. Rabalais, M.R. Roman, K.A. Rose, B.A. Seibel, M. Telszewski, M. Yasuhara, J. Zhang // Science. – 2018. – Vol. 359. – Iss. 6371. – Eaam. 7240. – P. 1–11. –DOI:10.1126/science.aam7240.

98. Buesseler, K.O. Mixing between oxic and anoxic waters of the Black Sea as traced by Chernobyl cesium isotopes / K.O. Buesseler, H.D. Livingston, S.A. Casso // Deep-Sea Research. – 1991. – Vol. 38. – №2a. – P. S725–S745. – https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80006-8.

99. Burlakova, Z.P. Inventory and fluxes of particulate organic carbon and nitrogen in the Black Sea oxic/anoxic water column / Z.P. Burlakova, L.V. Eremeeva, S.K. Konovalov // Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea. Proceeding of the «Second International Conference on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and Differences of Two Interconnected Basins», 14–18 October 2002. Ankara. – Turkey: TUBITAK Publishers. – 2003. – P. 514–522.

100. Capet, A. Decline of the Black Sea oxygen inventory / A. Capet, E.V. Stanev, J.W. Murray et al. // Biogeosciences. – 2016. – Vol. 13. – № 4. – P. 1287–1297. – https://doi.org/10.5194/bg-13-1287-2016.

101. Capet, A. A new intermittent regime of convective ventilation threatens the Black Sea oxygenation status / A. Capet, L. Vandenbulcke, M. Grégoire // Biogeosciences. – 2020. – Vol. 17. – Iss. 24. – P. 6507–6525. – https://doi.org/10.5194/bg-17-6507-2020.

102. Carpenter, J.H. New measurements of oxygen solubility in pure and natural water / J.H. Carpenter // Limnology and Oceanography. – 1966. – Vol. 11. – Iss. 2. – P. 264–277. – DOI: 10.4319/lo.1966.11.2.0264.

103. Carpenter, J.H. The Accuracy of the Winkler Method for Dissolved Oxygen Analysis / J.H. Carpenter // Limnology and Oceanography. – 1965a. – Vol. 10. – Iss. 1. – P. 135–140. – https://doi.org/10.4319/lo.1965.10.1.0135. 104. Carpenter, J.H. The Chesapeake Bay Institute Technique for the Winkler Dissolved Oxygen Method / J.H. Carpenter // Limnology and Oceanography. – 1965b. – Vol. 10. – Iss. 1. – P. 141–143. – https://doi.org/10.4319/lo.1965.10.1.0141.

105. Cociasu, A.The nutrient stock of the Romanian shelf of the Black Sea during the last three decades / A. Cociasu, V. Diaconu, L. Popa et al.// Sensitivity to Change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. – 1997. – P. 49–63. – https://doi.org/10.1007/978-94-011-5758-2_5.

106. Codispoti, L.A. Chemical variability in the Black Sea: implications of continuous vertical profiles that penetrated the oxic/anoxic interface / L.A. Codispoti, G.E. Friederich, J.W. Murray, C.M. Sakamoto // Deep-Sea Research. – 1991. – 38. – № 2a. – P. 691–710. – https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80004-4.

107. del Giorgio, P.A. Respiration in the open ocean /P.A. del Giorgio, C.M. Duarte // Nature. – 2002. – Vol. 420. P. 379–384. – https://doi.org/10.1038/nature01165.

108. Determination of nitrate in sea water. In: Protocols for the Joint Global Ocean Fluxes Study (JGOFS) Core Measurements // Manual and Guides: IOC UNESCO. – 1994. – Vol. 29. – P. 76–80. – DOI: 10.25607/OBP-1409.

109. DeYoung, B. Regime shifts in marine ecosystems: detection, prediction and management / B. DeYoung, M. Barange, G. Beaugrand, R. Harris, R.I. Perry, M. Scheffer, F. Werner // Trends in Ecology and Evolution – 2008. – Vol. 23. – Iss.
7. – P. 402–409. – https://doi.org/10.1016/ j.tree.2008.03.008.

110. Diaz, R.J. Overview of Hypoxia around the World / R.J. Diaz // Journal of Environmental Quality. – 2001. – Vol. 30. – Iss. 2. – P. 275–281. – https://doi.org/10.2134/jeq2001.302275x.

111. Diaz, R.J. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems / R.J. Diaz, R. Rosenberg // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 926–929.
– DOI: 10.1126/science.1156401.

112. Ducklow, H.W. Dissolved organic carbon and nitrogen in the Western
Black Sea / H.W. Ducklow, D.A. Hansell, J.A. Morgan // Marine Chemistry. – 2007.
Vol. 105. – P. 140–150. – https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.015.

113. Falina, A.S. Observed basin-wide propagation of Mediterranean water
in the Black Sea / A.S. Falina, A. Sarafanov, E. Ozsoy, T. Turuncoglu // J. Geoph.
Res.: Oceans. – 2017. – Vol. 122. – №4. – P. 1–13. – DOI:10/1002/2017JC012729.

114. Gardner, W.S. Simplified procedure for the manual analysis of nitrate
in seawater / W.S. Gardner, D.S. Wynne, W.M. Dunstan // Marine Chemistry. –
1976. – Vol. 4. – Iss. 4. – P. 393–396. – DOI: 10.1016/0304-4203(76)90024-4

115. Glazer, B. Spatial and temporal variability of the Black Sea suboxic zone / B. Glazer, G.W. Luther, S.K. Konovalov et al. // Deep-Sea Res. II. – 2006. – Vol. 53. – P. 1756–1768. – https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.03.022.

116. Global Ocean Oxygen Network. The ocean is losing its breath: Declining oxygen in the world's ocean and coastal waters; eds. D. Breitburg, M. Gregoire, K. Isensee. – IOC-UNESCO, IOC Technical Series. – No. 137. – 2018. – 40 pp.

117. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

118. Isensee, K. The Ocean is Losing its Breath / K. Isensee, L. Levin, D.
Breitburg, M. Gregoire, V. Garçon, L. Valdés// Ocean and Climate. – 2015. –
Scientific Notes. – P. 25–30. – www.ocean-climate.org.

119. Ivanov, L.I. Regional Peculiarities of Physical and Chemical Responses to Changes in External Conditions within the Black Sea Pycnocline: Cooling Phase / L.I. Ivanov, S.K. Konovalov, V.N. Belokopytov, E. Özsoy // NATO ASI Series. NATO TU-BLACK SEA PROJECT ECOSYSTEM MODELING AS A MANAGEMENT TOOL FOR THE BLACK SEA, SYMPOSIUM ON SCIENTIFIC RESULTS; eds. L. Ivanov, T. Oguz. – Kluwer Academic Publishers:
The Netherlands. – Series 2. Environmental Security. – Vol. 47(2). – 1998. – P. 53– 68.

120. Ivanov, L.I., The role of lateral fluxes in ventilation of the Black Sea / L.I. Ivanov, A.S. Samodurov // Journal of Marine Systems. $-2001. - Vol. 31. - N_{2}I - 3. - P. 159-174. - DOI: 10.1016/S0924-7963(01)00051-3.$

121. Kaiser, D. Organic matter along longitudinal and vertical gradients in the Black Sea / D. Kaiser, S. Konovalov, D.E. Schulz-Bull, J.J. Waniek // Deep-Sea Res. Part I. – 2017. – Vol. 129. – P. 22–31. – DOI: 10.1016/j.dsr.2017.09.006.

122. Keeling, R.E. Ocean deoxygenation in a warming world / R.E. Keeling,
A. Körtzinger, N. Gruber // Annual Review of Marine Science. – 2010. – Vol. 2. –
P. 199–229. – DOI: 10.1146/annurev.marine.010908.163855.

123. Konovalov, S. Oxygen regime shifts in the Black Sea: climate and/or human effects / S. Konovalov, V. Belokopytov, A. Vidnichuk // Marine Science and Technology for Sustainable Development: Abstracts of the 26th International Conference of Pacific Congress on Marine Science and Technology (PACON-2019), July 16–19, 2019, Vladivostok, Russia. – Vladivostok: POI FEB RAS, 2019. – P. 23.

124. Konovalov, S.K. Eutrophication: a plausible cause for changes in hydrochemical structure of the Black Sea anoxic layer / S.K. Konovalov, L.I. Ivanov, J.W. Murray, L.V. Eremeeva // Environmental degradation of the Black Sea: challenges and remedies; eds. S.T. Besiktepe, U. Unluata, A.S. Bologa. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 1999. – P. 61–74. – https://doi.org/10.1007/978-94-011-4568-8_5.

125. Konovalov, S.K. Fluxes and Budget of Sulphide and Ammonia in the Black Sea Anoxic Layer / S.K. Konovalov, L.I. Ivanov, A.S. Samodurov // Journal of Marine Systems. – 2001. – Vol. 31. – N⁰1–3. – P. 203–216. – DOI: 10.1016/S0924-7963(01)00053-7.

126. Konovalov, S.K. Oxygen, nitrogen and sulphide fluxes in the Black Sea
/ S.K. Konovalov, L.I. Ivanov, A.S. Samodurov // Mediterranean Marine Science. –
2000. – Vol. 1/2. – P. 41–59. – DOI: https://doi.org/10.12681/mms.289.

127. Konovalov, S.K. Lateral injection of oxygen with the Bosporus plum – fingers of oxidizing potential in the Black Sea / S.K. Konovalov, G.W. Luther, G.E. Friederich, D.B. Nuzzio, B.M. Tebo, J.W. Murray, T. Oguz, B. Glazer, R.E. Trouwborst, B. Clement, K.J. Murray // Limnol. Oceanogr. – 2003. – Vol. 48. – P. 2369–2376. – https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.6.2369.

128. Konovalov, S.K. Variations in the chemistry of the Black sea on a time scale of decades (1960 - 1995) / S.K. Konovalov, J.W. Murray // Journal of Marine Systems. - 2001. - Vol. 31. - Iss. 1-3. - P. 217-243. - DOI: 10.1016/S0924-7963(01)00054-9.

129. Konovalov, S.K. Processes controlling the redox budget for the oxic/anoxic water column of the Black Sea / S.K. Konovalov, J.W. Murray, G.W. Luther, B.M. Tebo // Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. – 2006. – Vol. 53(17-19). – P. 1817-1841. – https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.03.013.

130. Konovalov, S. Spatial isopycnal analysis of the main pycnocline chemistry of the Black Sea: seasonal and interannual variations / S. Konovalov, S. Tugrul, O. Basturk, I. Salihoglu // NATO ASI Series. Sensitivity to change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea; edited by E. Ozsoy and A. Mikaelyan. – Kluwer Academic Publishers: The Netherlands. – Series 2: Environment. – 1997. – Vol. 27. – P. 197–210. – DOI: 10.1007/978-94-011-5758-2_16.

131. Kopelevich, O.V. Application of SeaWiFS data for studying variability of bio-optical characteristics in the Barents, Black and Caspian Seas / O.V. Kopelevich, V.I. Burenkov, S.V. Ershova, S.V. Sheberstov, M.A. Evdoshenko // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. – 2004. – Vol. 51. – Iss. 10–11. – P. 1063–1091. – https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.10.009.

132. Korotaev, G. Seasonal, interannual, and mesoscale variability of the Black Sea upper layer circulation derived from altimeter data / G. Korotaev, T. Oguz, A. Nikiforov, C. Koblinsky // Journal of Geophysical Research. – 2003. – Vol. 108. – Iss. C4. – P. 3122. – doi:10.1029/2002JC001508.

133. Lein, A.Yu. On the sulfur and carbon balances in the Black Sea / A.Yu.
Lein, M.V. Ivanov // Black Sea Oceanography; ed. by E. Izdar, J.W. Murray. –
Kluwer: Dordrecht. – 1991. – P. 307–318. – DOI: 10.1007/978-94-011-2608-3_19.

134. Mee, L.D. The Black Sea in crisis: a need for concerted international action / L.D. Mee // Ambio. – 1992. – Vol. 21. – Iss. 4. – P. 278–286.

135. Mikaelyan, A.S. Long-term changes in nutrient supply of phytoplankton growth in the Black Sea / A.S. Mikaelyan, A.G. Zatsepin, V.K. Chasovnikov // Journal of Marine Systems. – 2013. – Vol. 117–118. – P. 53–64. – https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.02.012.

136. Miladinova, S. Black Sea thermohaline properties: Long-term trends and variations / S. Miladinova, A. Stips, E. Garcia-Gorriz, D. Macias Moy // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2017. – Vol. 122. – P. 1–21. – DOI:10.1002/2016JC012644.

137. Millero, F.J. Chemical Oceanography / F.J. Millero. – Fourth Edition.
– Boca Raton: CRC Press, 2013. – 572 p.

138. Murray, J.W. Hydrographic variability in the Black sea / J.W. Murray // Black Sea oceanography; ed. by E. Izdar, J.W. Murray. – Kluwer: Dordrecht. – 1991a. – P. 1–16. – https://doi.org/10.1007/978-94-011-2608-3_1.

139. Murray, J.W. Oxidation-Reduction Environments. The suboxic zone in the Black Sea / J.W. Murray, L.A. Codispoti, G.E. Friederich // Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes; editors Chin Pao Huang, Charles R. O'Melia and James J.Morgan. – ACS Advances in Chemistry Series. – 1995. – 244. – P. 157–176. – DOI: 10.1021/ba-1995-0244.ch007.

140. Murray, J.W. Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea / J.W. Murray, H.W. Jannasch, S. Honjo, R.F. Anderson, W.S. Reeburgh, Z. Top, E. Izdar // Nature. – 1989. – 338(6214). – P. 411–413. – https://doi.org/10.1038/338411a0.

141. Murray, J.W. Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea
/ J.W. Murray, Z. Top, E. Ozsoy // Deep-Sea Research. – 1991b. – Vol. 38. – №2a.
– P. S663–S689. – https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80003-2.

142. Oguz, T. Role of physical processes controlling oxycline and suboxic layer structures in the Black Sea / T. Oguz // Global Biogeochemical Cycles. – 2002.
– Vol. 16. – №2. – P. 3-1–3-13. – https://doi.org/10.1029/2001GB001465.

143. Oguz, T. A physical-biochemical model of plankton productivity and nitrogen cycling in the Black Sea / T. Oguz, H.W. Ducklow, P. Malanotte-Rizzoli, J.W. Murray, E.A. Shushkina, V.I. Vedernikov, U. Unluata // Deep-Sea Res. Part I. – 1999. – Vol. 46. – P. 597–636. – https://doi.org/10.1016/S0967-0637(98)00074-0.

144. Oguz, T. Abrupt transitions of the top-down controlled Black Sea pelagic ecosystem during 1960–2000: Evidence for regime-shifts under strong fishery exploitation and nutrient enrichment modulated by climate-induced variations / T. Oguz, D. Gilbert // Deep-Sea Research. Part I. – 2007. – 54. – P. 220–242. – doi:10.1016/j.dsr.2006.09.010.

145. Oguz, T. The Upper Layer Circulation of the Black Sea: Its Variability as Inferred From Hydrographic and Satellite Observations / T. Oguz, P.E. La Violette, U. Unluata // Journal of Geophysical Research. – 1992. – Vol. 97. – Iss. C8. – P. 12569–12584. – DOI: 10.1029/92jc00812.

146. Ozsoy, E. Exchanges with the Mediterranean, fluxes, and boundary mixing processes in the Black Sea / E. Ozsoy, M.A. Latif, S. Tugrul, U. Unluata // Bulletin de l'Institut Oceanographique. – Monaco. – 1995. – P. 1–25.

147. Ozsoy, E. The evolution of Mediterranean water in the Black Sea: interior mixing and material transport by double diffusive intrusions / E. Ozsoy, U. Unluata, Z. Top // Progress in Oceanography. – 1993. – Vol. 31. – Iss. 3. – P. 275– 320. – https://doi.org/10.1016/0079-6611(93)90004-W.

148. Richards, F.A. The Cariaco Trench, an anaerobic basin in the Caribbean
/ F.A. Richards, R.F. Vaccaro // Deep-Sea Research. – 1956. – Vol. 3. – Iss. 3. – P.
215–228. – https://doi.org/10.1016/0146-6313(56)90005-3.

149. Robinson, C. Mesopelagiczoneecologyandbiogeochemistry – asynthesis / C. Robinson, D.K. Steinberg, Th.R. Anderson, J. Arístegui, C.A. Carlson, J.R. Frost, J.-F. Ghiglione, S. Hernández-León, G. A. Jackson, R. Koppelmann, B. Quéguiner, O. Ragueneau, F. Rassoulzadegan, B.H. Robison, C. Tamburini, T. Tanaka, K.F. Wishner, J. Zhang// DeepSeaResearch. Part II: Topical Studies in Oceanography. – 2010. – Vol. 57. – Iss. 16. – P. 1504–1518. – https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.02.018.

150. Roos, P.Studies of anoxic conditions in Framvaren fjord, Gullmaren fjord and Byfjorden and of mixing between seawater and freshwater at the Kalix river and estuary / P. Roos // Palsson, S.E. (ed.) (Icelandic Radiation Protection Inst. (Iceland)); Nordisk Kernesikkerhedsforskning, Roskilde (Denmark). – 2001. – P. 3–28.

151. Samodurov, A.S. Processes of ventilation of the Black Sea related to water exchange through the Bosporus / A.S. Samodurov, L.I. Ivanov // Ecosystem modeling as a management tool for the Black Sea; eds. L.I. Ivanov and T. Oguz. – Kluwer Academic Publishes: Dordrecht. – NATO ASI, Series 2: Environment security. – 1998. – Vol. 47(2). – P. 221–235.

152. Saydam, C. Identification of the oxic/anoxic interface by isopycnal surfaces in the Black Sea / C. Saydam, S. Tugrul, O. Basturk, T. Oguz // Deep-Sea Research I. – 1993. – Vol. 40. – Iss. 7. – P. 1405-1412. – https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90119-N.

153. Stanev, E.V. Water intrusions and particle signatures in the Black Sea:a Biogeochemical-Argo float investigation / E.V. Stanev, S. Grayek, H. Claustre et al. // Ocean Dynamics. – 2017. – Vol. 67. – P. 1119–1136. – DOI 10.1007/s10236-017-1077-9.

154. Stanev, E.V. Climate change and regional ocean water mass disappearance: case of the Black Sea / E.V. Stanev, E. Peneva, B. Chtirkova // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2019. – Vol. 124. – Iss. 7. – P. 4803–4819. – https://doi.org/10.1029/2019JC015076.

155. Stanev, E.V. Understanding the dynamics of the oxic-anoxic interface in the Black Sea / E.V. Stanev, P.-M. Poulain, S. Grayek, K.S. Johnson, H. Claustre, J.W. Murray // Geophysical Research Letters. – 2018. – 45. – P. 1–8. https://doi.org/10.1002/2017GL076206. 156. Suslin, V.A regional algorithm for separating light absorption by chlorophyll-a and coloured detrital matter in the Black Sea, using 480–560 nm bands from ocean colour scanners / V. Suslin, T. Churilova // International Journal of Remote Sensing. – 2016. – Vol. 37. – Iss. 18. – P. 4380–4400. – http://doi.org/10.1080/01431161.2016.1211350.

157. Taylor, G.T. Temporal variations in viral distributions in the anoxic Cariaco Basin / G.T. Taylor, C. Hein, M. Iabichella // Aquatic Microbial Ecology. – 2003. – Vol. 30.– P. 103-116.

158. Tishchenko, P.P. Summertime in situ monitoring of oxygen depletion in Amursky Bay (Japan/East Sea) / P.P. Tishchenko, P.Ya. Tishchenko, V. Lobanov, A. Sergeev, P. Semkin, V. Zvalinsky // Continental Shelf Research. – 2016. – Vol. 118. – P. 77–87. – http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2016.02.014.

159. Tugrul, S. Changes in the hydrochemistry of the Black Sea inferred from water density profiles / S. Tugrul, O. Basturk, C. Saydam, A. Yilmaz // Nature. – 1992. – Vol. 359. – P. 137–139. – https://doi.org/10.1038/359137a0.

160. Tuğrul, S. Spatial and temporal variability in the chemical properties of the oxic and suboxic layers of the Black Sea / S. Tuğrul, J.W. Murray, G.E. Friederich, İ. Salihoğlu // Journal of Marine Systems. – 2014. – Vol. 135. – P. 29–43. – https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.09.008.

161. Varenik, A.V. Variations in Concentrations and Ratio of Soluble Forms of Nutrients in Atmospheric Depositions and Effects for Marine Coastal Areas of Crimea, Black Sea / A.V. Varenik, S.K. Konovalov // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11(23). – Iss. 11509. – P. 1–15. – DOI:10.3390/app112311509.

162. Varenik, A.V. Estimation of Nutrient Flux Input to the Crimean Southern Coast (Katsiveli) Supplied by the Atmospheric Precipitation in 2010–2015 / A.V. Varenik, O.N. Kozlovskaya, Yu. V. Simonova // Physical Oceanography. – 2016. – Vol. 5. – P. 61–70. – DOI: 10.22449/0233-7584-2016-5-65-75.

163. Weiss, R.F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater / R.F. Weiss // Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts. – 1970.
– Vol. 17. – Iss. 4. – P. 721–735. – https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9

164. Yakushev, E.V. One-dimensional modeling of nitrogen and sulfur cycles in the aphotic zone of the Black and Arabian Seas / E.V. Yakushev, L.N. Neretin // Global Biogeochemical Cycles. – 1997. – Vol. 11. – P. 401–414. – https://doi.org/10.1029/97GB00782.

165. Yao, W. The Chemistry of the Anoxic Waters in the Framvaren Fjord, Norway / W. Yao, F.J. Millero // Aquatic Geochemistry. – 1995. – Vol. 1. – P. 53– 88.

166. Yilmaz, A. Surface and mid-water sources of organic carbon by photoautotrophic and chemoautotrophic production in the Black Sea / A. Yilmaz, Y. Coban-Yildiz, F. Telli-Karakos, A. Bologa // Deep-Sea Res. II. – 2006. – Vol. 53. – P. 1988–2004. – https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.03.015.

167. Yunev, O.A. Nutrient and phytoplankton trends on the western Black Sea shelf in response to cultural eutrophication and climate changes / O.A. Yunev, J. Carstensen, S. Moncheva, A. Khaliulin, G. Ertebjerg, S. Nixon // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2007. – Vol. 74. – Iss. 1–2. – P. 63–76. – https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.03.030.

168. Yunev, O.A. Long-term variability of vertical chlorophyll a and nitrate profiles in the open Black Sea: eutrophication and climate change / O.A. Yunev, S. Moncheva, J. Carstensen // Marine Ecology - Progress Series. – 2005. – Vol. 294. – P. 95–107. – DOI:10.3354/meps294095.

169. Yunev, O.A. Long-term variations of surface chlorophyll a and primary production in the open Black Sea / O.A. Yunev, V.I. Vedernikov, O. Basturk, A. Yilmaz, A.E. Kideys, S. Moncheva, S.K. Konovalov // Marine Ecology Progress Series. – 2002. – Vol. 230. – P. 11–28. – DOI: 10.3354/meps230011.

170. Zhang, J. Natural and human hypoxia and consequences for coastal areas: synthesis and future development / J. Zhang, D. Gilbert, A.J. Gooday, L. Levin, S.W.A. Naqvi, J.J. Middelburg, M. Scranton, W. Ekau, A. Peña, B. Dewitt, T. Oguz, P.M.S. Monteiro, E. Urban, N.N. Rabalais, V. Ittekkot, W.M. Kemp, O. Ulloa, R. Elmgren, E. Escobar-Briones, A.K. Van der Plas // Biogeosciences. – 2010. – Vol. 7. – P. 1443–1467. DOI:10.5194/bg-7-1443-2010.